

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

子計畫二：氧化物同質磊晶與選擇性磊晶成長之機制及其
在電子元件之應用研究(3/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2112-M-009-049

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學電子物理學系

計畫主持
人：莊振益

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 12 月 26 日

目錄		頁數
中文計畫摘要 -----		3
英文計畫摘要 -----		4
I、SrTiO ₃ (STO)氧化物同質薄膜成長機制-----		5
1 研究動機與目標-----		5
2 實驗方法-----		10
3 實驗結果與討論-----		11
3.1 RHEED 強度振盪與台階邊緣模型-----		13
3.2 不同升溫速率之退火曲線-----		16
3.3 溫度對記憶效應的影響-----		19
3.4 不同溫度之退火曲線-----		21
4 結論 -----		32
5 參考文獻 -----		33
II、以不同製程製備氧化鈦薄膜高溫熱退火自我排列機制的研究---		
-----		35
1 研究動機與目標-----		35
2 實驗方法-----		36
2.1 直流濺鍍法製備氧化鈦薄膜緩衝層-----		36
2.2 雷射濺鍍法製備氧化鈦薄膜-----		36
3 實驗結果與討論-----		40
3.1 直流濺鍍法製備氧化鈦薄膜緩衝層的探討-----		40
3.2 雷射濺鍍法製備氧化鈦薄膜的探討-----		41
4 結論-----		58
5 參考文獻-----		59
III、未來展望 -----		60
本計畫已發表和即將發表之論文列表-----		61

中文計畫摘要

關鍵詞: 同質磊晶、異質磊晶、脈衝雷射、緩衝層、氧化鈦、鈦酸鋇、高溫熱退火

在這三年的計畫中，我們利用反射式高能電子繞射儀(RHEED)來進行即時的薄膜表面狀態的觀察，並利用原子力顯微鏡(AFM)來取得薄膜表面的實際影像，進而取得 RHEED 強度震盪與表面成長時的豐富資訊，利用這些探測技術與結果建立 Perovskite 結構的氧化物同質薄膜成長機制，進一步的利用脈衝雷射鍍膜系統進行鈦酸鋇(STO)的同質磊晶。

另外根據同質磊晶所得到的結果，將其應用在異質壘晶成長的控制。成長氧化鈦薄膜於鈦酸鋇基板上，將氧化鈦薄膜作為成長高溫超導鈣鋇銅氧的緩衝層。氧化鈦的熱處理對於表面平整度與高溫超導的特性息息相關，進一步探討氧化鈦薄膜在鈦酸鋇(100)基板上自我排列的機制。以直流濺鍍法於鈦酸鋇(100)基板上成長不同顯微結構的氧化鈦薄膜，並將其作不同溫度的退火處理。我們發現，當退火的溫度在 1000°C 以下時，薄膜晶粒的尺寸將隨退火溫度的升高而逐漸變大。然而當退火的溫度在 1000°C 以上時，薄膜皆會呈現出金紅石結構且薄膜的晶粒將會形成棒狀。而這些棒狀的晶粒可能會在鈦酸鋇(100)基板上作有規則的自我排列，但也可能呈現較不規則的排列。這些差異可以從應變能的觀點，也就是從薄膜晶粒和基板其晶格失配度的關係來說明。

英文計畫摘要

Keywords : Homoepitaxial 、 Pulsed Laser Deposition 、 PLD 、 Buffer Layer 、
TiO₂ 、 SrTiO₃ 、 annealing

In the three-year project, we utilize the Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) to observe the real-time homoepitaxial growth of SrTiO₃ (STO) in Pulsed Laser Deposition (PLD) system. The Atomic Force Microscopy (AFM) image are off-situ measured to give the detailed relations between surface morphology and RHEED intensity. By these surface probe technique, we receive profound information in these experiments. Based on these data and physical theory, we have developed the mechanism of homoepitaxial growth STO.

We further improve our result in preparing hetero structure, and controlling the morphology and crystallize. TiO₂ had been served as a buffer layer on STO or Si substrate in deposition high Tc superconductor YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) in our researches recently. The superconductivity is depend on the characteristics of TiO₂ and thermal annealing process plays an important role in deposition YBCO. We could prepare TiO₂ in PLD system and D.C. sputtering system, and pure single phase TiO₂ is obtained in PLD system. After thermal annealing process, we found that the grain size increased with increasing annealing temperature when the annealing temperature was below 1000°C. However, all films transformed to rutile structure with distinct rod-shaped grains when the annealing temperature was above 1000°C. These rod-shaped grains may be self-assembled into regular arrangement, depending on the starting phase and microstructure of the as-deposited films. The results were interpreted from the viewpoint of the strain energy originated from the lattice mismatch between the thin film and the substrate. Favorable conditions for obtaining self-assembled TiO₂ on STO(100) substrates were suggested, as well.

I、SrTiO₃(STO)氧化物同質薄膜成長機制

1 研究動機與目標

近幾年來，鈦酸鋇薄膜材料的研究受到相當重視，一般而言，現在我們所成長的薄膜厚度愈來愈薄，當薄膜厚度變薄時，其電容值也愈小(因為電容 $C = \epsilon d/A$ ； d ：厚度， A 面積)，會導致漏電流(leakage current)變大。所以，若要薄膜變薄，但又是大電容來減低漏電流，則薄膜的材料主要需具有高介電常數^{1,2]}，並且需具備高品質無缺陷(也就是磊晶)方能符合應用需求。鈦酸鋇恰符合此一特性。

倘若將它應用於積體電路之電容元件上，必可以達到十幾埃(1 埃 = 10^{-10} m)厚的高電容品質要求。但是，如何能精準掌握原子級厚度鈦酸鋇薄膜成長的條件，使其達到品質的穩定性與可靠性，乃成為製程技術上努力的目標。另一方面，在基礎研究而言，若想要瞭解同質物質界面上的磊晶薄膜成長機制，應由動力學或熱力學觀點出發，這是個涉及表面物理很重要的問題之一。

基於此，本研究將利用反射式高能量電子繞射系統(RHEED)在鑑測薄膜製造時，於界面鍍著物的動力行為予以即時進行分析，並經由AFM 觀察樣品表面的方式，冀能藉由隨機動力學的原理，歸納如何掌握不同退火的條件，如溫度、時間及蒸鍍率，用以製成最佳品質的磊晶薄膜，進而得知在同質磊晶過程中，退火所扮演的動力學角色。

早期在分子束磊晶(MBE)成長材料著重於三五族半導體材料上，其中有許多研究的重點是在於了解及分析薄膜表面成長的機制。而本實驗的鍍膜技術——雷射分子束磊晶(Laser MBE)，是使用雷射為鍍膜光源，利用雷射激發出大量的鈦酸鋇成長在鈦酸鋇基板上。與傳統分子束磊晶不同的是，雷射分子束磊晶不僅可有效掌控不連續成

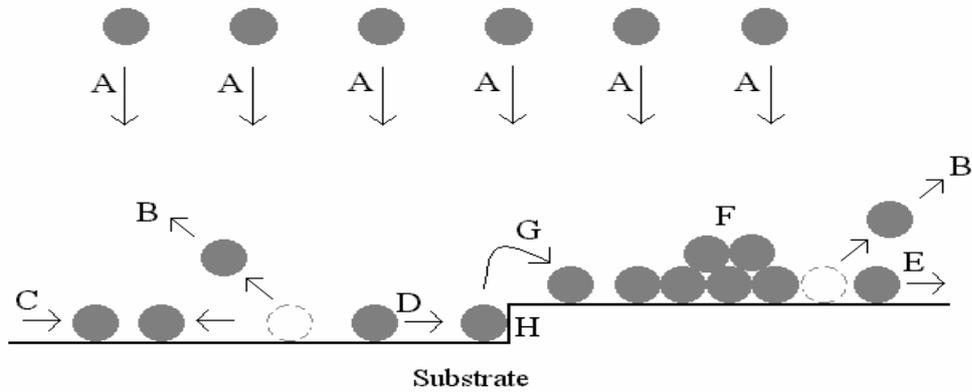
長，並且能在較低的溫度成長磊晶。由於大量的原子團和分子團沉積在基板上，更加快磊晶成長速度。本論文是接續本研究群先前的工作^[3]，研究退火對於鈦酸鋇薄膜初期成長機制的影響。本實驗乃利用鈦酸鋇為靶材及基板，只要掌握鈦、鋇與氧的組成比為固定，發現在適當的溫度下蒸鍍，吾人發現可以達成磊晶層狀結構。

總之，本實驗利用雷射分子束磊晶的優點，改變雷射重複率、退火時間長短、鍍膜溫度、升溫速率等參數，發現在這些不同的實驗條件下，反射式高能量電子繞射強度的振盪模式會因為這些方式而產生不同的反應，歸納這些結果以及 AFM 的資訊，可以用來推測鈦酸鋇薄膜的初期成長機制。

磊晶薄膜成長機制方面的研究，一直到了 1990 年方有重要的突破。尤其是 1990 年 Terashima et al. 等人使用反射式高能量電子繞射儀(RHEED)，在鈦酸鋇上成長的 BaTiO_3 、 La_2CuO_4 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 觀察到強度衰減的振盪^[4]。接著 Chandrasekhar et al. 等人解釋高能量電子繞射強度的振盪是由表面台階密度的改變所引起，並討論上述情形是島狀(island)成長是薄膜的開始成長模式^[5]。到了 1994 年，Kawasaki et al. 等人用 $\text{BHF}(\text{NH}_4\text{F}-\text{HF})$ 溶液化學蝕刻處理後，在具有原子級平坦的鈦酸鋇(001)基板上，做同質磊晶成長，觀察到高能量電子繞射系統強度未衰減的振盪，這種現象被歸類為一層接一層成長(layer-by-layer growth)^[6]。T. Frey et al. 描述四種 RHEED 圖像所對應薄膜成長模式(見圖 1-1)；另外作中斷成長的實驗，觀察 RHEED 回復情形，並以圖像解釋之^[7]。

所以，磊晶薄膜成長乃是經結核作用(見圖 1-2)後，結成一層原子厚而佈滿成不同大小島狀(由許多原子所結成)之結合體。倘若蒸鍍條件有所差異，即有不同成長模式；在適當溫度與蒸鍍率下，因受 Brown 運動影響，經由擴散造成大島吃小島，最後連結成一層原子層厚之薄

膜，當達到一層後，若能循序依此發展下去，即可長成磊晶薄膜。



- | | |
|--------------------|--------------------------|
| A : Deposition | E : Dissociation |
| B : Re-evaporation | F : Island |
| C : 2-D nucleation | G : Hopping |
| D : Diffusion | H : Step-edge attachment |

圖 1-1 表面鍍著物可能的運動情形

Basic Growth Modes of Epitaxial Thin Films

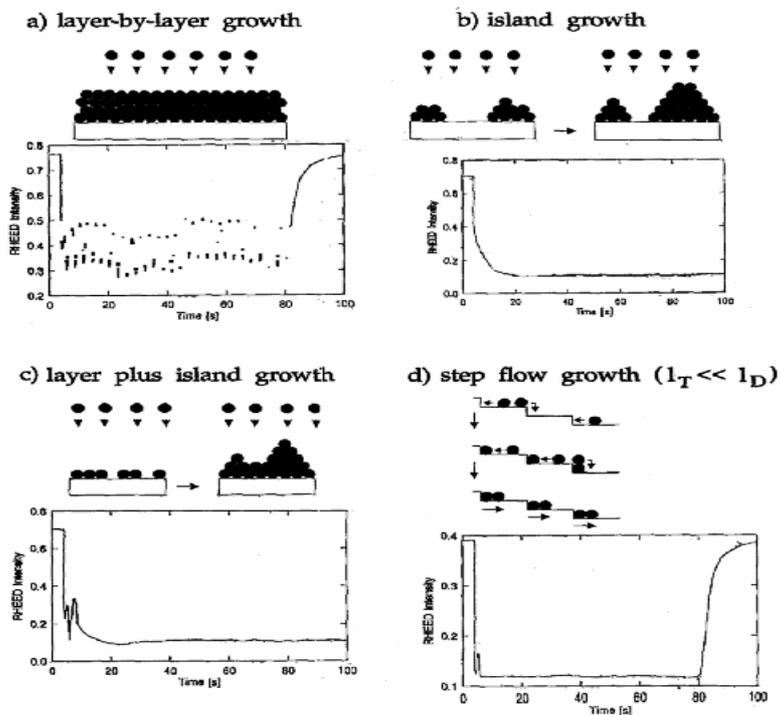


圖 2-1 T.Frey et al.描述四種 RHEED

圖像所對應薄膜成長模式

薄膜成長過程乃是非平衡動力學行為，依據 S. Stoyanov^[8]分析，若要預期薄膜之成長，要由熱力學與動力學出發，他認為薄膜成長的系統穩定性與開始的成長條件息息相關，例如：基板溫度與蒸鍍率。

到了 1998 年，Michio Naito et al. 將薄膜成長模式，依成長中表面移動率(mobility；此與溫度和界面作用力有關)快慢分出四大類，如下：

- (1) 三維島狀成長(Volmer-Weber growth mode)：在超飽和條件下且移動速率慢。此時，RHEED 強度無振盪現象；且停止鍍膜時，RHEED 強度仍不會恢復。
- (2) 二維轉換到三維成長(Stranski-Krastanov growth mode)：Mobility 慢慢增加， RHEED 強度衰減的振盪；
- (3) 一層接一層成長(Frank-van der Merwe growth mode)：擴散作用與表面 strain 作用匹配，RHEED 強度未衰減的振盪；
- (4) step-flow 成長：RHEED 強度無振盪，但停止鍍膜時，會恢復至原來的 RHEED 強度。

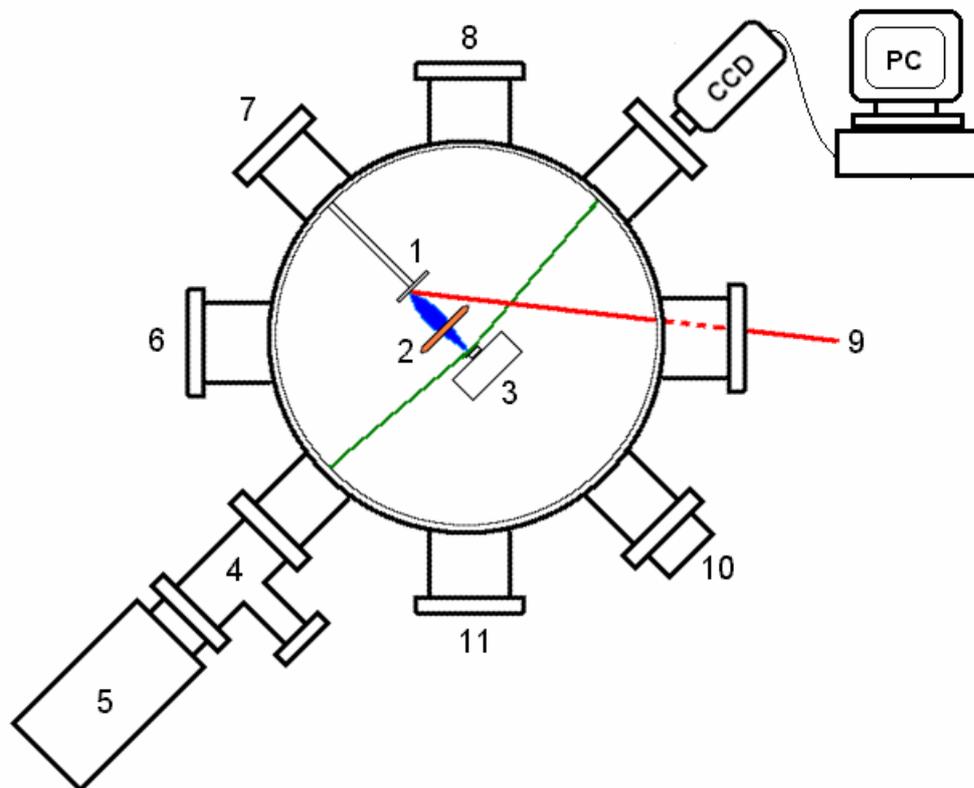
上述之成長模式，有部分可用 S. Stoyanov^[8]於 1988 年所提出的理論解釋之。若要達成薄膜為一層接一層的磊晶成長，則要在定溫下，固定蒸鍍速率，使單位面積的成核中心(nucleation events)數目同時均勻分佈於表面。此理論的正確性，尚未由實驗證實。

同時我們亦發現在台階基板上的實驗結果^[12]可用上述成長方式解釋。換言之，對於薄膜成長機制的細節(如界面作用與擴散作用)對薄膜成長的影響仍尚未完全釐清。由吾人經驗得知，反射式高能量電子繞射強度振盪的週期是相應於表面粗糙變化的週期^[9]。也就是說，一個振盪週期表示成長一層鈦酸鋇^[10]，其厚度是鈦酸鋇晶格常數，即 0.3905 nm。此粗糙程度由幾何觀點可以由台階邊緣密度表示之，解

釋如下：若是台階邊緣密度達到穩定態(相對於磊晶成長模式)，反射式高能量電子繞射系統的強度則會維持一定。

2 實驗方法

本系統是利用脈衝式雷射，在高真空的真空腔(chamber)內，於鈦酸鋇基板上成長鈦酸鋇薄膜。使用的觀察工具為即時監控鍍膜過程的反射式高能電子繞射系統(RHEED)。在不同條件(溫度、雷射重覆率)下，觀察初期生長之樣品，並於冷卻後拿出真空腔，於一大氣壓、常溫下，利用原子力顯微鏡(AFM)觀看表面結構。將上述 RHEED 與 AFM 所得之結果推論薄膜成長的機制。實驗裝置部份包含脈衝雷射、鍍膜系統、反射式高能電子繞射系統等(如圖 2-1 所示)。



- | | |
|---|---------------------------|
| 1 : SrTiO ₃ Target | 7 : Target Rotator |
| 2 : O ₂ ring | 8 : O ₂ Source |
| 3 : SrTiO ₃ Substrate / Heater | 9 : Laser Beam |
| 4 : N ₂ valve | 10 : Ion Source |
| 5 : RHEED System | 11 : Window |
| 6 : Pumping Unit | |

圖 2-1 雷射 MBE 系統裝置簡圖

3 實驗結果與討論

利用 BHF(NH_4F -HF)溶液化學蝕刻 STO 基板，並加以退火程序，可以製造出 STO 台階基板。所以我們推論在適當退火的溫度與時間必會使表面的鍍著物成為有序而均勻的層-層(layer-by-layer)排列。從熱力學平衡觀點而言，當薄膜趨於平穩狀態時，表面之化學勢能必皆相同。由於退火過程中的主要參數是溫度，故推論生成物經由「熱」之擴散作用在其中扮演了重要的角色。開始時，它加速了鍍著原子(adatom)在基板上的運動速度。也就是說，基板的溫度到達某種程度時，表面的鍍著物會克服基板對它的作用力並擁有足夠的動力移動。此時，它會藉由化學勢能高的地方移轉至化學勢能低的地方，例如，通常台階邊緣處之化學勢能比其它的地方低，故鍍著物極易附著於台階邊緣。或者，鍍著物和鍍著物經由聚合作用(coalescence)進一步可合而為一，成為更大的鍍著物(或島狀物)。藉由此，倘若化學勢能隨著鍍著物堆疊在基板的厚度遞增而增加時，此時，鍍著物可由較厚處之高化學勢能轉移至較薄處之低化學勢能而呈層-層成長。反之，則成二維轉為三維之成長。所以經由選擇適當蒸鍍條件(如溫度與蒸鍍速率)可得到層-層成長磊晶薄膜。

以動力學的觀點而言，化學勢的形成乃因鍍著原子(adatom)與基板間的作用力形成不同巨觀之緊力。在層與層間的作用力也因為受到基板的作用力，致使薄膜愈厚，其行為愈像巨觀之晶體(bulk crystal)。若以此類推，當薄膜厚度達到臨界厚度，此時的化學勢能應該為定值(稱為 μ_∞)。在膜由基板向上成長的過程中，若其化學勢能 μ 小於 μ_∞ ，則可得到一層接一層的磊晶結果。依據 S. Stoyanov 之預測，要得到一層接一層的磊晶結果之條件有二：(1)蒸鍍物全部凝聚在基板上；(2)成核中心均勻分佈於表面。這些理論的預測，將於本章予以證實。藉由反射式高能量電子繞射系統(RHEED)即時觀看表面情形，將薄膜成

長分別停在 RHEED 強度震盪(intensity oscillation)的最高點、最低點、甚至上升中或者下降中，加上原子力顯微鏡(AFM)捕捉薄膜表面的影像，探討不同狀況下熱處理對薄膜成長的影響。最高點表示表面平坦度比最低點更佳，原子力顯微鏡的影像顯示其相當相似為鍍膜前的基板表面，特別在最高點熱處理的話，高能量電子繞射系統的強度會更強，這表示在較平滑的表面下作熱處理，對表面平坦化有幫助。換句話說，階緣密度、洞(hole)和不平整(irregularities)經熱處理後可減少階緣密度，因而降低表面的粗糙度。由實驗已知熱處理有助於表面的平坦化，及表面鍍著物的規則排列。這是因為熱處理下鍍著物或原子動能加大，更容易移動找尋能量更低的位置。

表面鍍著物或原子的移動率(mobility)除了和成長溫度有關，也可由氧壓來控制。也就是說，提高基板溫度、降低氧壓，會使表面移動率上升，此時反射式高能量電子繞射強度振盪衰減越快，成長模式由一層接一層成長變成 step-flow 成長模式。反之，則變成三維島狀結構模式。若是表面動率很高，且表面擴散長度(diffusion length)大於表面台階寬度，表面上的台階變成結核的最佳位置。薄膜的頂層若是有很高的結核發生率，將導致大量島狀結構在頂層移動、遷移。

基板溫度結構條件和氧壓也被認為會影響鈦酸鋁的晶體結構。藉由原子力顯微鏡(AFM)捕捉薄膜表面的影像，可觀察島狀結構如何成長、堆積，如何結核在基板表面上，以及喜歡結核在基板表面的什麼位置。一般而言，單晶基板表面的平滑程度決定薄膜沉積的好壞，若能長出原子級平坦的薄膜，用來作為高溫超導等鈣鈦礦結構的氧化層的緩衝層(buffer layer)，可以在上磊晶得到更高品質的膜。許多因素會影響到在原子尺度中控制鈦酸鋁基板的薄膜成長。吾人經退火實驗得到反射式高能量電子繞射系統其強度(A)與退火時間(t)的關係式：

$A = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ ，有兩種不同的時間常數 τ_1 和 τ_2 ，且 A_0 、 A_1 和 A_2 是常數。其中 $\tau_1 < 0.1$ 秒，表示較快過程的時間常數， $\tau_2 \sim 25$

秒，與溫度有關，應該是由於鍍著物沿台階擴散及在 kink 或其他缺陷位置發生捕捉而使表面產生平滑效應所造成的。至於 τ_1 的等級，屬於極快的過程時間常數，此部分尚未有系統的研究，因其實驗結果極難重現。

3.1 RHEED 強度振盪與台階邊緣模型

根據台階邊緣模型推論 RHEED 振盪現象，跟表面鍍著物大小有關。當 RHEED 下降強度愈大時，代表了樣品每單位面積所擁有的台階數(density of step)愈大，由於面積與鍍著物的量一定，此時，表面鍍著物顆粒愈小，事實上，這可以由 AFM 之圖像予以直接證實。

若於基板表層所灑上的鍍著物總量一定，假設其總面積為 A(為了方便計算，令鍍著物幾何形狀為矩形)：

圖 3-1a，顆粒數 16，每顆鍍著物的平均面積為 $A/16$ ，總邊長為 $16\sqrt{A}$ ；

圖 3-1b，顆粒數 4，每顆鍍著物的平均面積為 $A/4$ ，總邊長為 $8\sqrt{A}$ ；

圖 3-1c，顆粒數 2，每顆鍍著物的平均面積為 $A/2$ ，總邊長為 $6\sqrt{A}$ ；

圖 3-1d，顆粒數 1，每顆鍍著物的平均面積為 A ，總邊長為 $4\sqrt{A}$ ；

所以當總面積為 A ，鍍著物顆粒數為 N ，其平均面積為 $\sqrt{\frac{A}{N}}$ ，則平均的邊長為 $l = \sqrt{\frac{A}{N}}$ ，所以：

$$l \propto \sqrt{\frac{1}{N}} \quad (\text{式 3-1a})$$

同理，若鍍著物幾何形狀接近圓，故討論的是直徑 r ，得到下式：

$$r \propto \sqrt{\frac{1}{N}} \quad (\text{式 3-1b})$$

從(式 3-1a)與(式 3-1b)得知，顆粒大小(r)與鍍著物顆粒數(N)成反比，若 N 愈大，則顆粒愈小；反之， N 愈小，則顆粒愈大(由圖 3-3 可以證實)。

Lee J. Y. et al 等人做了變化雷射重覆率的相關實驗^[12]。他們發現，當雷射重覆率愈高，RHEED 強度下降深度愈大(見圖 3-2a、圖 3-2b^[11])。不管雷射重覆率(f)如何改變，我們發現 RHEED 強度下降到最低點的時間，幾乎是 RHEED 振盪週期的一半時間，由 3-1 式推論此時樣品表面的覆蓋率應該接近 1/2。為了證實該論點，並且進一步證實 RHEED 振幅之台階邊緣理論，我們以下面的實驗予以驗證：變化雷射重覆率(1、2、4Hz)，當 RHEED 強度降至最低點時，停止鍍膜，並急速降溫，在大氣壓力、室溫環境，以 AFM 觀察樣品表面狀態。結果如圖 3-3 所示，分別得到顆粒的平均直徑，掃描面積 $3.6 \times 10^5 \text{nm}^2$ 的分子團之個數，表列於下：

表 3-1

雷射重覆率 f	平均直徑(nm)	分子團個數	覆蓋面積(nm^2)	覆蓋率(%)
1	60	59	166818.5	46
2	42	131	181492.9	50
4	27	294	168331.2	46

由表 3-1，我們知道兩件事：

- (1) 當 RHEED 強度降至最低點時，此時表面的覆蓋率幾近於 1/2。
- (2) 我們發現當雷射的重覆率增加，島狀物的數目亦隨之增加，即：

$$f \propto N_f, f = 1, 2, \dots \quad (\text{式 3-2});$$

f：雷射重覆率， N_f ：分子團個數；

另外，根據台階邊緣理論(式 3-1b)與(式 3-2)，可以得到島狀物平均半徑($r/2$ ；直徑 r)和島狀物數目(N)的關係為：

$$\frac{r_f}{r_{f+1}} = \sqrt{\frac{N_{f+1}}{N_f}} \quad (\text{式 3-3})$$

我們利用(式 3-3)和(表 3-1)，得到了表 3-2 的結果：

表 4-2

A = 直徑比值		B = (數目比值) ^{1/2}		(A-B)/A
R ₁ /r ₂	1.4	(N ₂ /N ₁) ^{1/2}	1.5	2.0 × 10 ⁻³
R ₂ /r ₄	1.6	(N ₄ /N ₂) ^{1/2}	1.5	3.7 × 10 ⁻²
R ₁ /r ₄	3.1	(N ₄ /N ₁) ^{1/2}	2.9	4.3 × 10 ⁻²

由表 3-2，我們得到了島狀物的直徑比值幾乎和其數目比值開根號成反比的結果，也符合式 3-3。

綜合表 3-1 與表 3-2 的結論，我們知道吾人所使用的實驗系統所得到的 RHEED 振盪可用台階邊緣模型來描述其表面粗糙程度，及層-層或 2D-3D 成長予以解釋。所以直接將此模型做為推論薄膜在不同條件下起始成長機制的依據。另外得知，顆粒大小與顆粒數目(N)成反比。

另外，從圖 3-3，我們可以看到在不同雷射重覆率所蒸鍍的狀況。鍍膜時，第一次所灑下的鍍著物可當作成核中心的量為固定，當雷射重覆率愈快，顆粒愈小。因為當蒸鍍速度變快，鍍著物來不及移動到階緣處附著，另一批鍍著物又覆蓋下來，故顆粒較小；當雷射重覆率為 1Hz 時，鍍著物鍍著物有較多的時間移動到階緣處附著，故顆粒較大。這也可以由 S. Stoyanov 的理論說明，他指出：

$$NS = 1 \quad (\text{式 3-4}) ; \quad N : \text{單位面積上的成核中心數},$$

$$S : \text{成核中心面積}$$

所以當雷射重覆率增加時，N 亦隨之增加，所以 S 變小，與 AFM 的結果一致！

3.2 不同升溫速率之退火曲線

鍍膜成長完全長握於開始階段之成長條件，如基板溫度、基板結晶結構與蒸鍍速率等，而這些條件深深地影響成長過程。為何基板溫度會影響鍍膜機制？主要乃在適當溫度退火下，會促使鍍著物做加速擴散運動。故欲瞭解不同溫度條件下，退火在薄膜成長所扮演的角色時，我們認為應該先研究於不同速度升溫過程中薄膜表面成長的梗概。這種情形可以直接提供在不同溫度下，在不同時間擴散作用於退火中之重要性質的改變，以掌握磊晶薄膜成長。然後將這些性質應用於不同退火時間，用以長出磊晶薄膜之參考。

首先，調整雷射能量為 500mJ/pulse，雷射重覆率 1Hz，在室溫，氧壓維持在 5×10^{-4} torr，濺鍍 STO 500 下在 STO 基板上；濺鍍結束，即刻升溫至 760°C(非定速率)，觀察 RHEED 強度的變化，得到圖 3-4a。其升溫速率在升溫到 400°C 前並非固定。升溫到 400°C 前，中間尚有短時間(1 分鐘)的退火；400°C 後以每分鐘 15°C 的速度升溫。在圖 3-4a 我們可以看到，約在 660°C 左右，RHEED 強度開始攀升；到了 710°C 左右變化漸緩(跟 660°C ~ 710°C 變化比較)，也就是說，710°C 左右 RHEED 強度有增加，但每分鐘變率趨慢。

有趣的是，室溫所鍍的膜和室溫蒸鍍後再加熱至 760°C，以及在 760°C 所鍍的膜，這三種情形分別經由同步輻射 X 光研究其表面結構^[13]，由 X 光的反射率發現，在室溫蒸鍍後再加熱至 760°C 的薄膜和直接在 760°C 所鍍的膜，這兩者的電子密度和基板的電子密度相差約 5%。反之，室溫所鍍的膜(不加熱)就差了 10% 以上。事實上，電子密度高，代表結構緊密，電子密度低，表示結構鬆散。由此可知，樣品加熱高低直接造成所成長之薄膜內部結構差異甚大。

故吾人推論在低溫鍍膜未加熱的樣品，其鍍著物之擴散能力小，同時又受基板作用或鍍著物周遭界面的影響，極易以小顆粒釘紮在基

板上而不易流動，以致其表面結構形成許多空穴，整體結構雜亂而鬆散(鍍著物顆粒小並且隨機分佈)，此時鍍著物無法順利覆蓋成長完一層，如金字塔似的堆疊下一層(2D-3D growth)。但是，加熱或在高溫情況成長的樣品，由於具有較佳的擴散能力克服基板之牽制作用，其表面形成較為緊密的結構(鍍著物 nuclei 顆粒大)。換言之，因為樣品表面原本較鬆散的結構在加熱後，由於鍍著物獲得熱能移動，致使鍍著物於表面隨機移動(似布朗運動)，有機會與臨近的鍍著物合而為一(所以顆粒由小變大)；若由熱動力學非平衡觀點，則原先島狀成長的小顆粒因化學勢能較高向下移動(見圖 4-5)得以填補了原先的空隙，故表面結構形成更為緊密。吾人認為經過適當高溫處理或是在高溫所蒸鍍的 STO 薄膜，乃是得到同質磊晶的主要條件。

事實上，薄膜成長並非熱力平衡問題，而是一動力學問題，若由後者觀點言之，由圖 3-4a 我們只能知道「加熱」這個程序會使鍍著物加速運動，直接會對薄膜表面結構產生影響。但是加熱多長「時間」、加熱至多高「溫度」，或是這兩個因素要如何掌控而能得到磊晶成長，這些皆是瞭解薄膜成長機制的重要問題。

為了達到上述目的，首先進行了下面的實驗 — 改變升溫速率。這個實驗主要從動力學觀點瞭解兩個問題：溫度與溫度變率。調整雷射能量為 500mJ/pulse，雷射重覆率為 1Hz，在室溫，氧壓維持在 5×10^{-4} torr，濺鍍 STO 500 pulse 在 STO 基板上；濺鍍結束，即刻分別以每分鐘 20°C、每分鐘 25°C 的升溫速度升至 760°C。結果請見圖 3-4b。我們發現，無論升溫速度是每分鐘 20°C 或是每分鐘 25°C，RHEED 強度皆在 660°C 開始上升，同樣的，到了 720°C 左右變化漸緩！所以對薄膜成長有直接影響因素乃是溫度，加熱時間並無顯著影響。

接下來，我們將 RHEED 強度曲線對時間微分，目的是要明確定

會影響薄膜表面的溫度範圍(見圖 3-6a 和圖 3-6b)。我們發現到，RHEED 強度是在 660°C 附近開始有變化，到了 725°C 又有另一次的變化，也就是若要表面情形有明顯變化，基板溫度需到達 660°C 以上，此時，表面的鍍著物才会有足夠的能量(擴散作用大於基板及周遭介面之牽制力)可以移動(migration)，而與臨近的鍍著物進行成核作用(nucleation)與聚合作用(coalescence)，形成較大的島狀物，此時台階密度變小，所以 RHEED 強度開始上升！

3.3 溫度對記憶效應的影響

在已進行的工作中，曾經提到退火於薄膜成長過程的現象：「記憶效應」。所謂的記憶效應是指：於蒸鍍過程隨時將雷射關閉，使基板維持在某個定溫(700°C~790°C)，觀察 RHEED 強度變化，當退火時間維持於 30 秒，此時將雷射重新打開，RHEED 之振盪行為能接續退火前之模式。此情形稱為記憶效應。

在前一個實驗，我們知道基板要有足夠的溫度(> 660°C)才會明顯影響薄膜鍍著物的分布情形，到了 720°C 變化會漸緩，所以吾人推測，可影響鍍著物的溫度範圍大致可分為二個部份：低於 660°C、大於 660°C。綜合 4.2 節的結果，我們認為記憶效應的時間應在這二個溫度範圍有所變化：溫度愈低，記憶效應的時間尺度愈大。

調整雷射能量為 500mJ/pulse，雷射重覆率為 1Hz，分別在 RHEED 強度最高點、最低點和上升中途停止鍍膜，退火 60 秒，觀察 RHEED 強度變化(見圖 3-7)。

由圖 3-7，直接由 700~800 秒間(RHEED 強度上升中途停止鍍膜)曲線變化發現兩種現象：

- (1) 當溫度在 660°C、700°C、740°C 時，經 60 秒的退火時間後，已喪失記憶效應；在 620°C 好像開始有接續的現象；到了 580°C、

540°C、500°C，很明顯看到在過了 60 秒的退火時間，仍有記憶效應。這的確印證了之前的想法：溫度愈低，記憶效應的時間尺度愈大。

(2) 溫度愈低，退火的曲線斜率愈小 — 稍後於 4.4 有討論。

由(1)的結果，推論當溫度小於 660°C，時間尺度會擴大到 60 秒以上。因為基板的溫度較低(小於 660°C)，鍍著物所獲得的移動能量(擴散能力)並不能使它在 60 秒內移動與較大的鍍著物結合，也就是台階密度並沒有改變。所以即使經過 60 秒的退火後繼續鍍膜，RHEED 強度依然會接續原有的振盪模式振盪。反之，當基板的溫度大於 660°C，此時鍍著物所獲得的能量使之可於 60 秒內與較大的鍍著物結合，台階邊緣密度減少(表面變平坦)，所以 RHEED 強度在退火時會有些許的上升。在退火 60 秒後繼續鍍膜，RHEED 強度便無法接續原來的振盪行為而下降。

另一方面，在不同的 RHEED 振盪位置進行退火。分別在 RHEED 強度振盪至最高、最低和上升過程。發現到記憶效應時間的長度會因為所停的位置改變。如圖 4-8 所示，高溫時，在最低點的記憶效應時間約 30 秒；但是若在上升過程(由最低點上升，時間不超過 1/10 振盪週期，約 2-3 秒)中退火，記憶效應的時間便不會超過 30 秒。

在不同振盪位置或不同溫度進行記憶效應的實驗，記憶效應的尺度應有不同的變化。當溫度愈高，時間尺度愈小；振盪位置愈高時退火，時間尺度亦愈小。這兩種情形其實是很接近的，在溫度方面，若基板的溫度愈高，則鍍著物可以有較多的能量移動、擴散(二維)，甚至會移動至島狀物邊緣而向下填補下一層之空隙(三維)，其移動速度會隨溫度升高而增加，所以表層鍍著物面積增大的速度亦會隨著溫度升高而變大，當變大到某一程度時，接下來蒸鍍的鍍著物便直接附著於大面積的鍍著物上成長，所以成長情形與退火前不同，RHEED

強度振盪無法接續退火前的樣子。在振盪位置方面，當振盪位置愈低，代表表層台階邊緣密度愈大，即顆粒數愈多。當振盪強度上升，台階邊緣密度減少，所以顆粒面積較大。在這兩種不同情況下退火，顆粒面積愈小者，需要較多的時間形成大面積的鍍著物；所以在不同振盪強度退火，其記憶效應的時間會有所不同。

3.4 不同溫度之退火曲線

由於退火乃是加速擴散作用，故退火時間長度與退火的溫度直接影響薄膜成長的情形。依據 Einstein 的擴散關係式：

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt \quad (\text{式 3-5}) \quad ; \quad t: \text{時間}, D: \text{擴散係數}$$

$$D = \mu kT \quad (\text{式 3-6}); \quad k: \text{波茲曼常數}(1.28 \times 10^{-23} \text{eV/K}),$$

$$T: \text{溫度}, \mu: \text{移動率}$$

當時間(t)愈久，則 $\langle \Delta x^2 \rangle$ 愈大，這意謂著粒子所走的距離愈長。而溫度愈高，由(式 3-6)得知會影響 $\langle \Delta x^2 \rangle$ 。

利用圖 4-7 做細部的分析，比較不同溫度的退火曲線，見圖 4-9。我們看到，當基板的溫度為 700°C、740°C，退火曲線在一開始快速上升，而後漸緩。當基板溫度為 660°C 以下時，退火曲線呈線性上升；到了 500°C，退火曲線幾乎為水平線。這告訴我們，當基板的溫度在 700°C 以上，退火曲線有兩種時間尺度；到了 660°C 以下，退火曲線僅有一種時間尺度。

接下來，將實驗所得的退火曲線做 curve fitting，並將所得到的 fitting curve 的數學式列表於下：

基板溫度(°C)	數學式
740	$Y = 1 - (A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2}) ; (t_1, t_2) = (0.01676, 25.86211)$
700	$Y = 1 - (A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2}) ; (t_1, t_2) = (0.6113, 25.54659)$
660	$Y = A + BX ; (A, B) = (0.88345, 0.00188)$
620	$Y = A + BX ; (A, B) = (0.9044, 0.00146)$
580	$Y = A + BX ; (A, B) = (0.4011, 8.23399 \times 10^{-5})$

當基板溫度在 700°C 以上，可以由 curve fitting 得到兩個時間值，其中 t_1 不到 1 秒， t_2 約 25 秒。 t_2 的值和之前提到記憶效應的尺度(~30 秒)接近。當基板的溫度在 660°C 以下，curve fitting 已經沒有兩個時間值，為線性。可看到的是斜率隨溫度下降便小。也就是說，在高溫時(>700°C) t_1 所代表的是在極短時間內表面狀態急速變化，即台階邊緣密度急速減少，導致台階邊緣密度減少的原因是顆粒較小的鍍著物經擴散加速附著到顆粒較大的鍍著物邊緣，形成二維或三維的表面。因為 t_1 不到 1 秒，所以較有可能是三維的運動，也就是在面積較大的鍍著物上的小顆粒獲得足夠的能量移動，直接掉落到大面積鍍著物的邊緣附著。由於時間太短，故無法由 AFM 證實；另外 t_2 為記憶效應的尺度，即超過該時間範圍，表面的鍍著物面積應會增大，使台階邊緣密度減少，此時造成表面的變化主要是二維的運動，即同一層上面積較小的鍍著物往面積較大的鍍著物靠攏，形成更大面積的鍍著物。

在低溫時(<700°C)，A 代表斜率，A 愈大，表示台階邊緣密度愈少。到了 580°C 幾乎為一水平線，也就是台階邊緣密度幾乎沒有變化。其實，在低溫與高溫(500°C~740°C)應有一相同之情形，就是除了表面的運動外，層與層間亦有分子團的運動，即假設成長了 n 層

膜，由表面往下的第 n-1 層分子團向下填補第 n-2 層的空洞，並不影響表面台階密度。

為了證明推論，所以準備以下四個樣品進行 AFM 的觀察來證實上述情形。

No	基板溫度	雷射條件 (能量/重覆率)	RHEED 位置	退火時間(秒)	粗糙度
a	740°C	500mJ/1Hz	最低	0	0.437
b	740°C	500mJ/1Hz	最低	80	0.393
c	500°C	500mJ/1Hz	最低	0	0.495
d	500°C	500mJ/1Hz	最低	200	0.488

所觀察到的 AFM 如圖 3-10 所示。當基板溫度為 740°C(高溫)，沒有退火的樣品 a 和退火時間 80 秒的樣品 b 做一比較，發現樣品 b 中，鍍著物的顆粒比樣品 a 大。當基板的溫度為 500°C(低溫)，無論退火與否，樣品 c 與樣品 d 的顆粒(圖 4-10)由 AFM 看不出有何變化。由 AFM 的觀測結果，我們的確得到在高溫(740°C)進行退火，表層鍍著物大小會增大；在低溫(500°C)進行退火，表層的鍍著物大小幾乎不變。另外，於圖 3-11 的結果，可以知道，在高溫時退火的確有助於薄膜表層平坦化。由式 3-4 和式 3-5 知道，溫度愈高，擴散係數 D 愈大，且鍍著物所走的距離愈長($\langle \Delta x^2 \rangle$ 愈大)。而鍍著物所走的距離可以用 AFM 判斷。例如由圖 3-10a 和圖 3-10b(記憶效應的圖)，估計顆粒平均直徑，由兩者的直徑變化可以得到 $\langle \Delta x^2 \rangle$ ，退火的時間為 t，將兩者($\langle \Delta x^2 \rangle$ 和 t)代入式 3-4 變可以得到擴散係數 D。若得到了 D，利用式 3-5，將溫度代入，可以得到移動率 μ 。

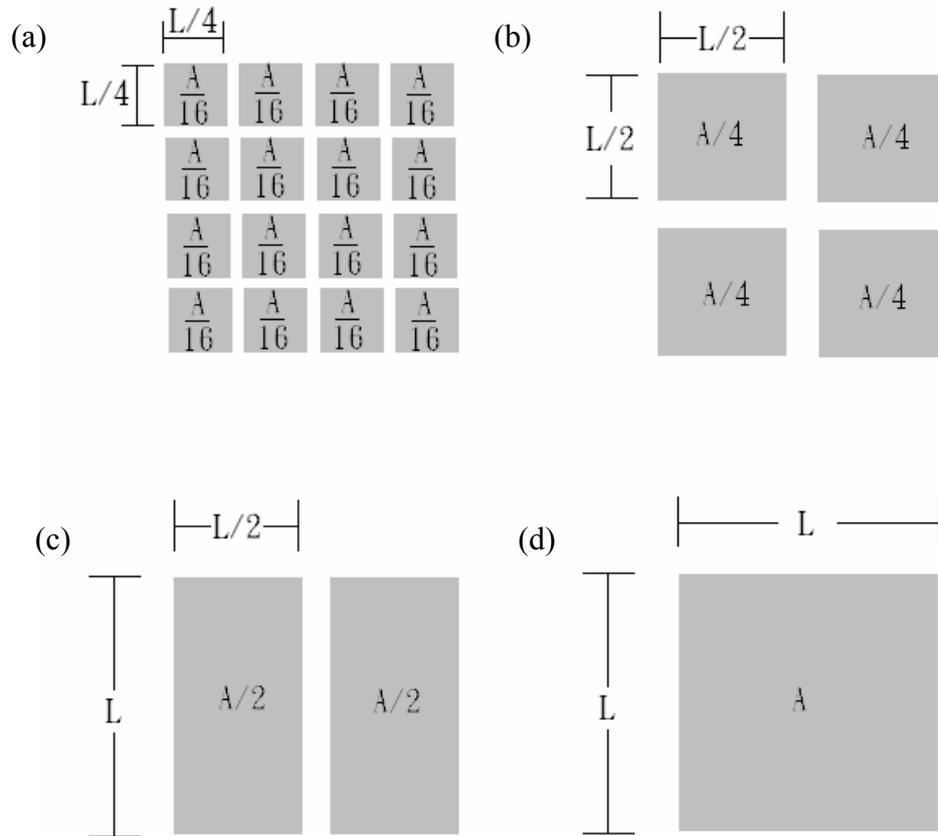


圖 3-1 台階邊緣密度變化由多變少

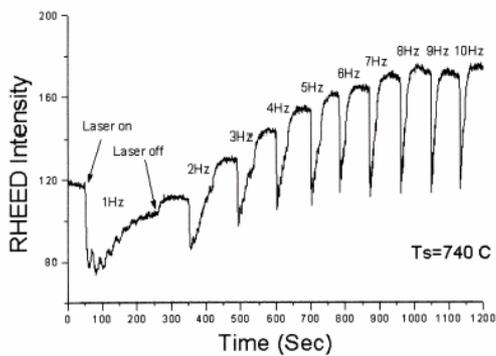


圖 3-2a 改變雷射重覆率的 RHEED 強度曲線

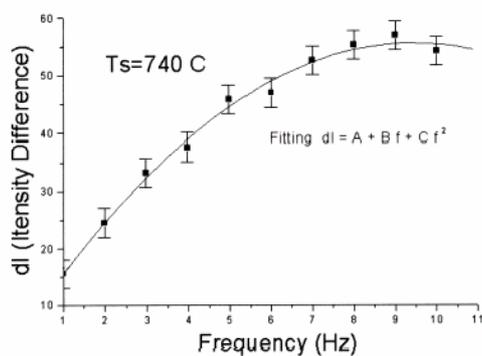
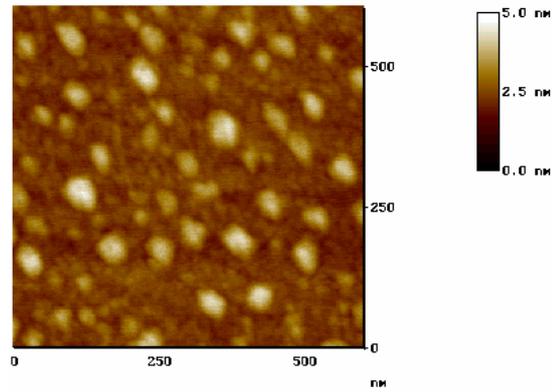
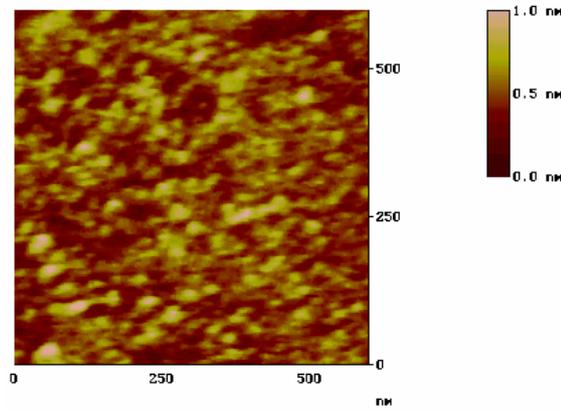


圖 3-2b RHEED 強度下降深度和雷射重覆率的關係圖

(a) 1Hz



(b) 2Hz



(c) 4Hz

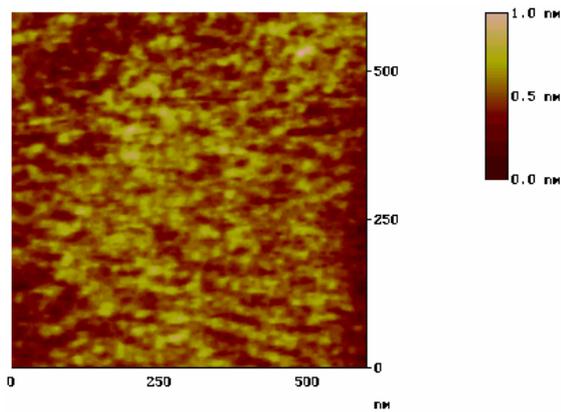


圖 3-3 不同雷射重覆率的 AFM 影像：

(a)1Hz (b)2Hz (c)4Hz

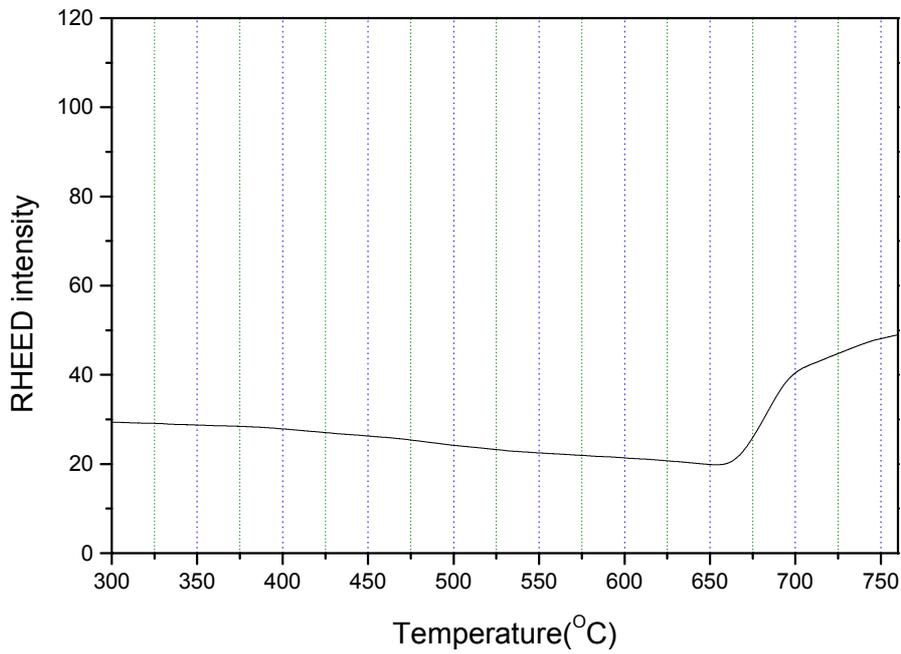


圖 3-4a 不規則升溫速率的退火曲線

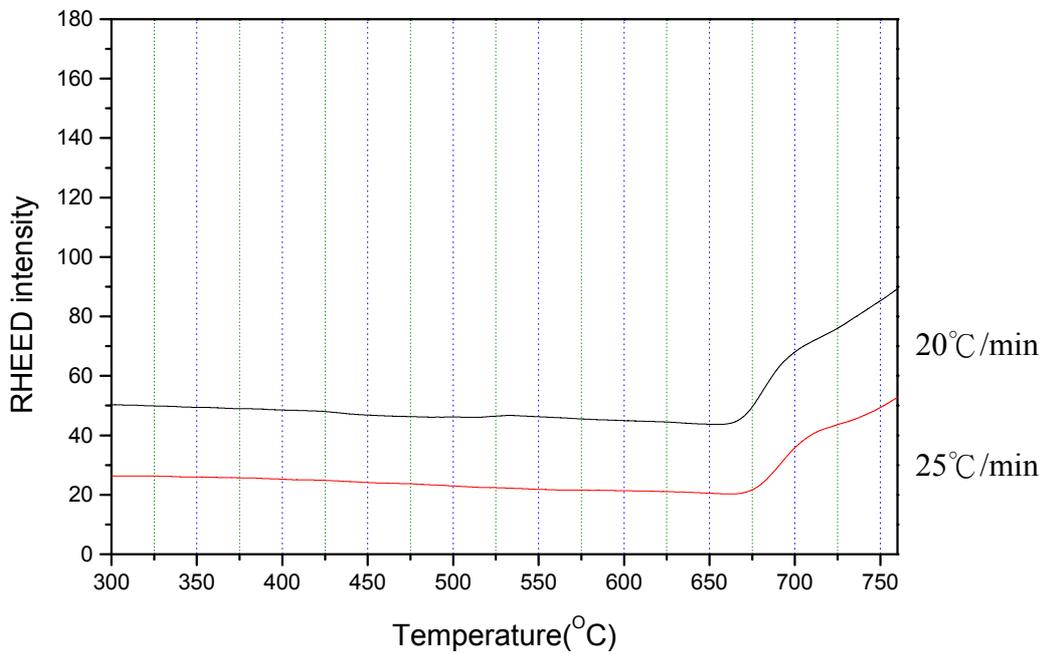


圖 3-4b 升溫速度分別為每分鐘 20°C 和每分鐘 25°C 的 RHEED 強度對溫度的曲線

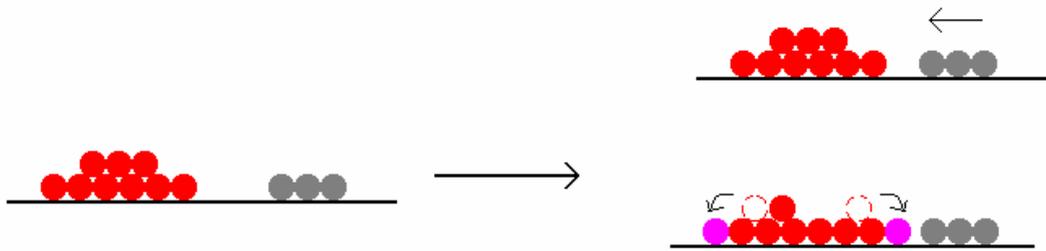


圖 3-5 樣品加熱後表面可能的運動情形

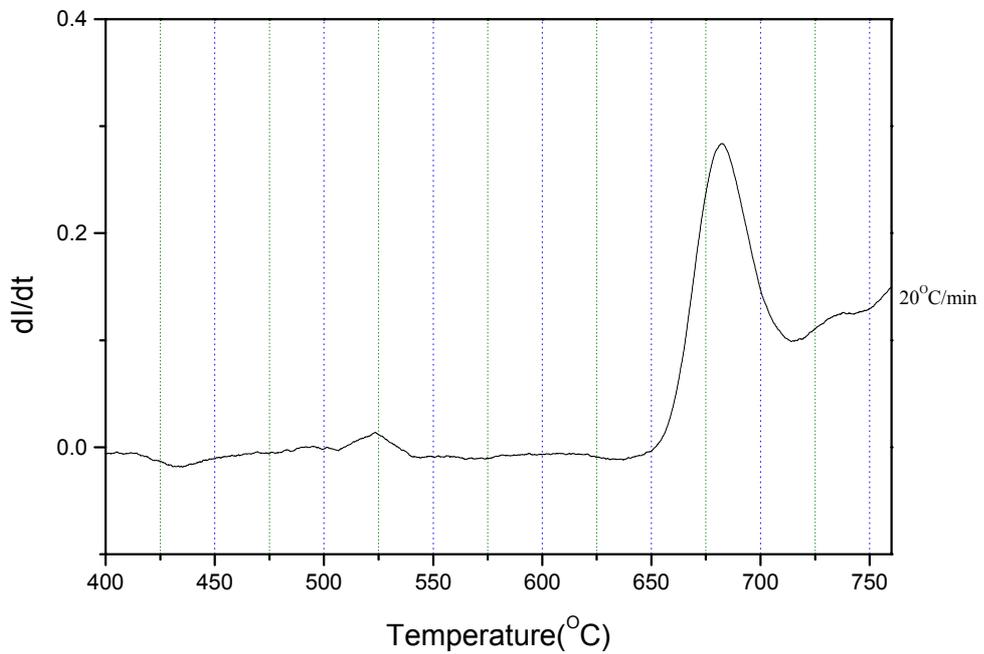


圖 3-6a 升溫速率 = 每分鐘 20°C 的 RHEED 強度對時間一次微分曲線

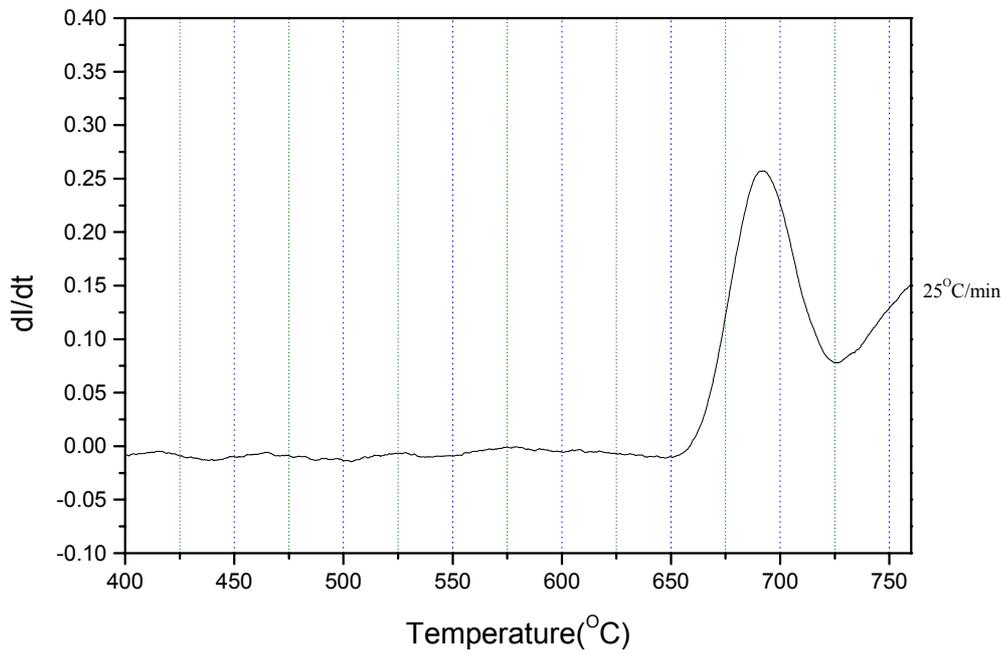


圖 3-6b 升溫速率為每分鐘 25°C 的 RHEED 強度對時間一次微分曲線

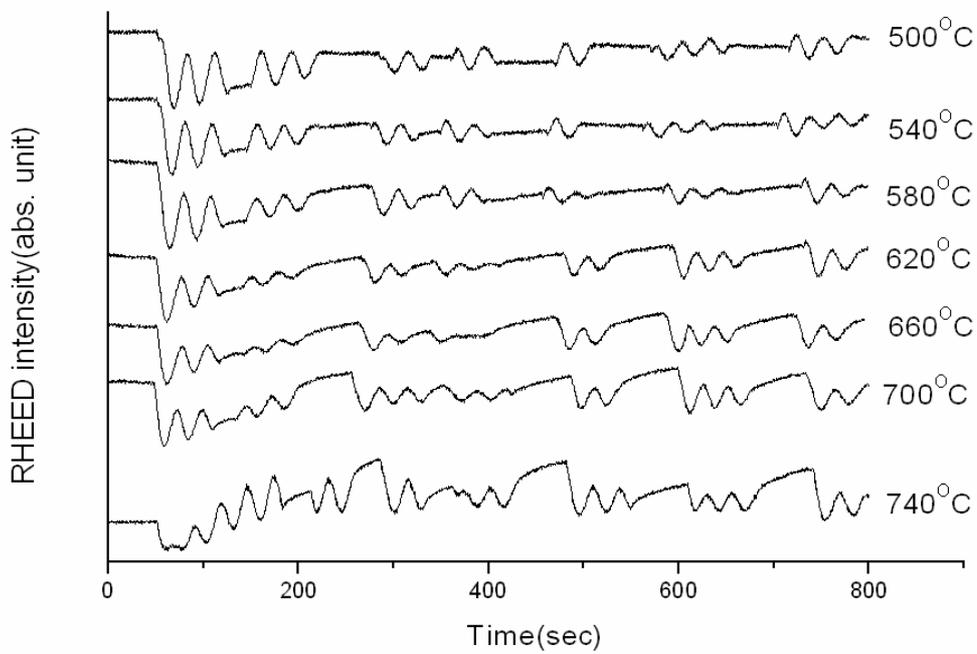


圖 3-7 不同溫度的記憶效應曲線圖

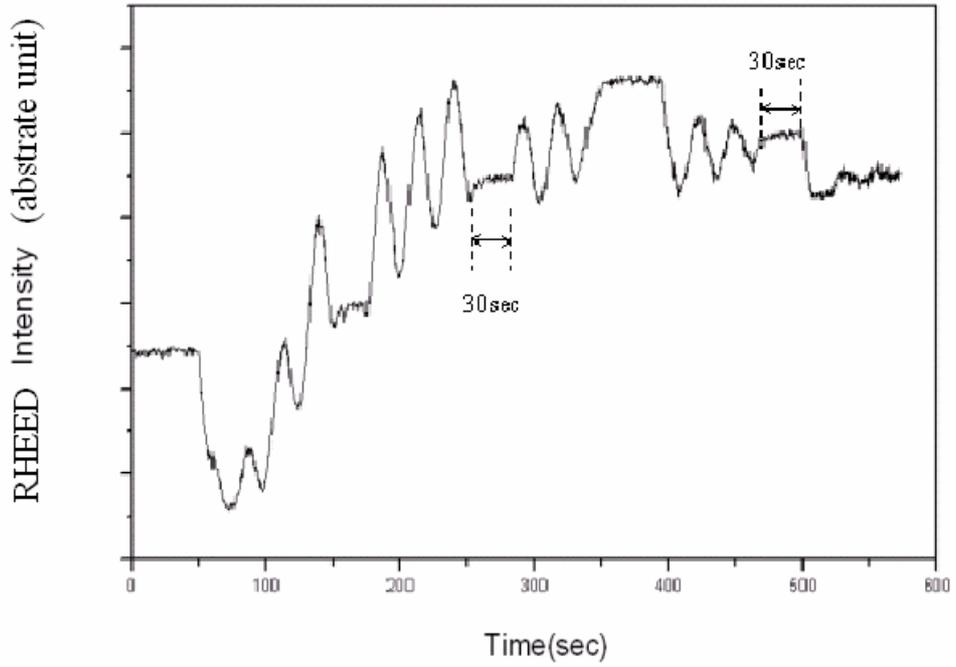


圖 3-8 薄膜於 740°C 蒸鍍，於不同位置的 RHEED 振盪強度進行退火曲線圖

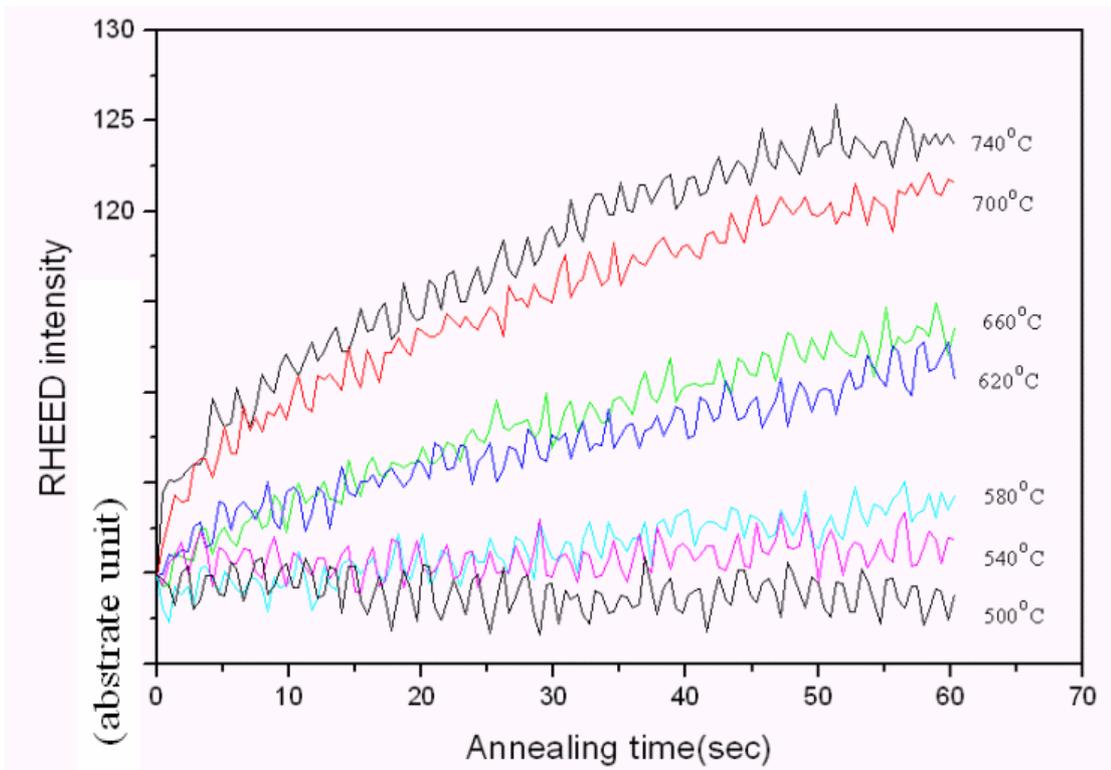


圖 3-9 從圖 4-8 擷取出來不同溫度的退火曲線

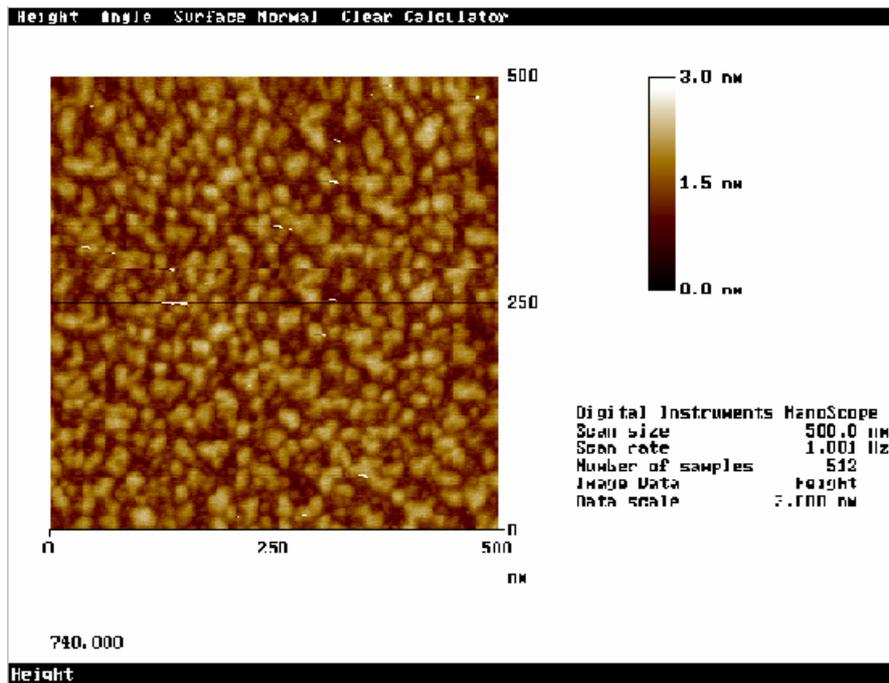


圖 3-10a 薄膜於 740^oC 蒸鍍，未退火之 AFM 影像

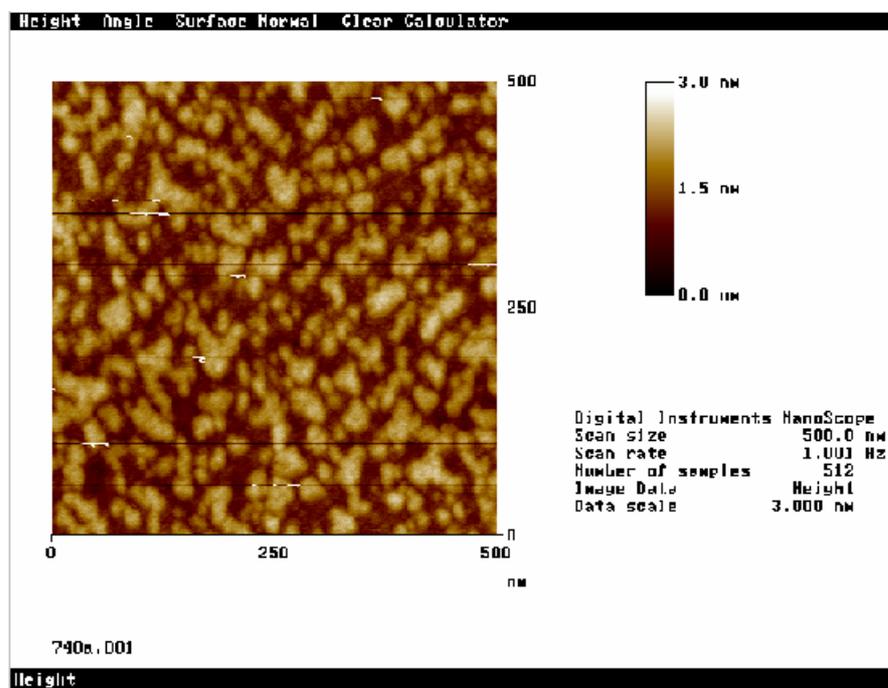


圖 3-10b 薄膜於 740^oC 蒸鍍，退火 80sec 之 AFM 影像

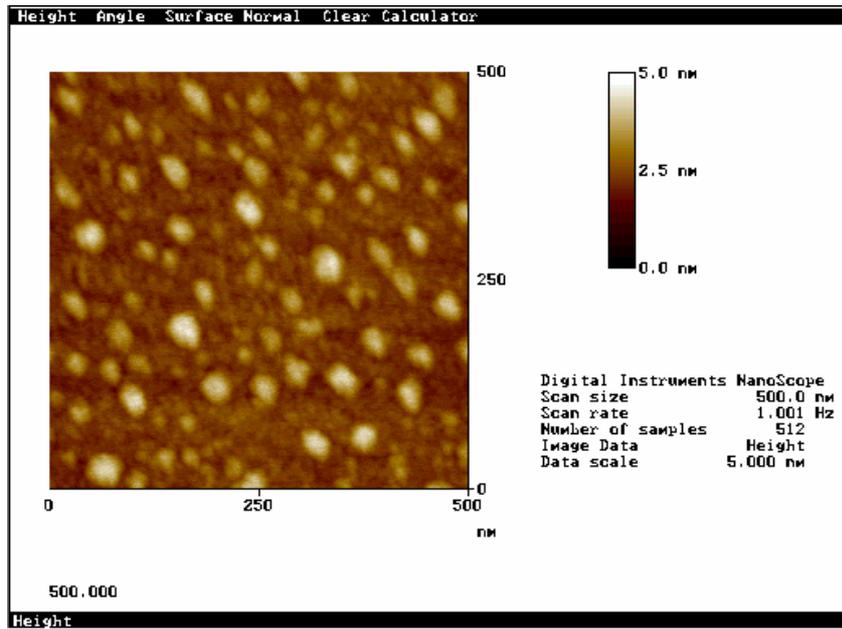


圖 3-10c 薄膜於 500°C 蒸鍍，未退火之 AFM 影像

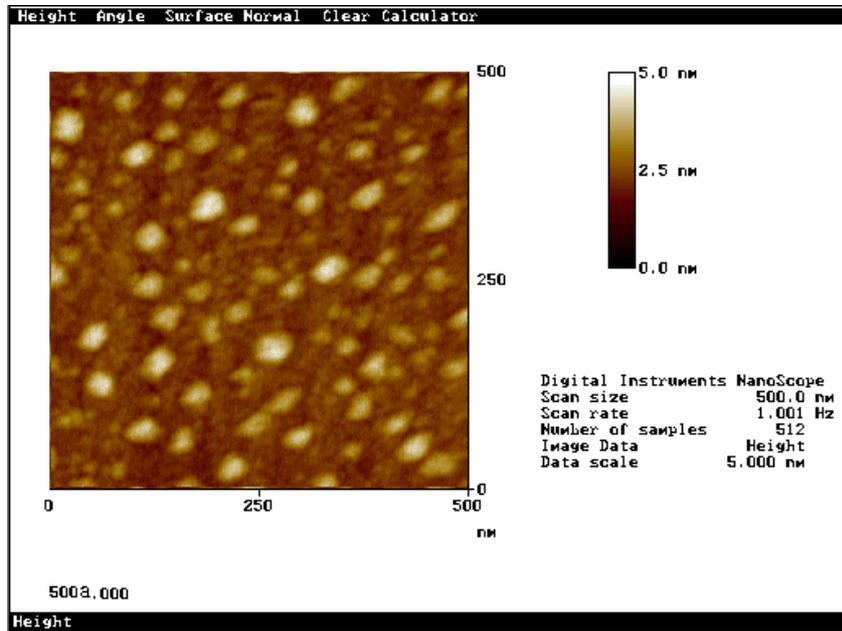


圖 3-10d 薄膜於 500°C 蒸鍍，退火 200sec 之 AFM 影像

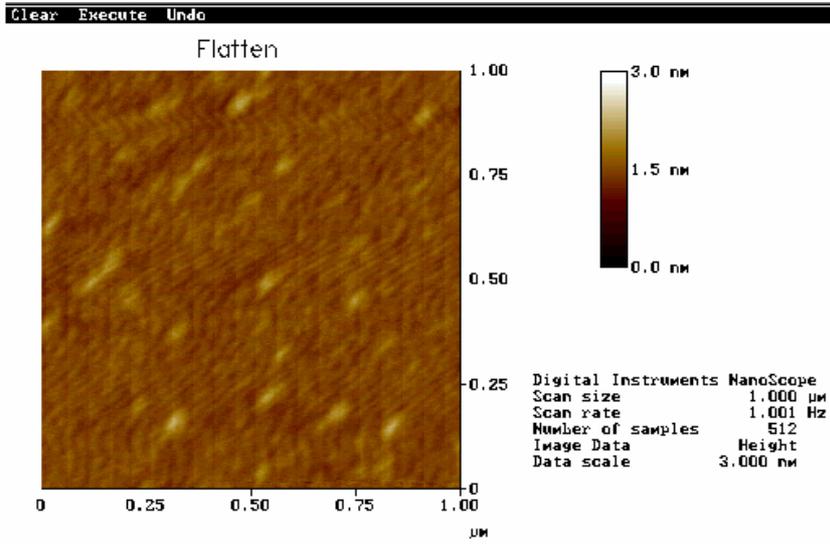


圖 3-11 薄膜蒸鍍溫度為 760°C 之 AFM 影像

4、結論

將結論分述如下：(1)RHEED 強度振盪可以用 step edge model 解釋；(2)由不同升溫速率的退火實驗得知當基板溫度高於 660°C 時，表面(RHEED 強度)會有明顯的變化；(3)由 RHEED 強度微分對溫度的曲線發現到會影響 RHEED 強度的溫度範圍可分成三個。

總之，改變蒸鍍的溫度、雷射的重覆率和退火時間等，用 AFM 直接觀察樣品表面，發現到當基板溫度愈高，薄膜的表面愈平坦。利用雷射可不連續蒸鍍的特性，由 RHEED 振幅偵測下發現，於適當溫度與退火時間裡，RHEED 振幅呈現出可接續的記憶效應實驗，經由不同尺度的有效時間(記憶效應仍存在)，進而推算鍍著物之擴散係數。由 AFM 影像發現，於定溫下，倘若每單位時間欲蒸鍍物增加時，則顆粒愈小：鍍著物顆粒平均直徑與顆粒數成反比，即 $r \propto \sqrt{\frac{1}{N}}$ 。

且鍍著物在蒸鍍速率為 1Hz 時(圖 3-3a)，顆粒為均勻地分佈與 S. Stoyanov 預測的結果一致。

綜合變溫與變頻的實驗結果，推測在高溫(700°C)、1Hz 蒸鍍，成長數層，進行短時間的退火(~1 分鐘)，可以確切保證每一層結構的密度與基板一致。

5 參考文獻或資料

- [1] M. Yoshimoto, H. Ohkubo, N. Koinuma, K. Horiguchi, M. Kumagai, and K. Hirai, Appl. Phys. Lett. 61, no.22, 2659, 1992.
- [2] R. Castro-Rodriguez, A.I. Oliva, M. Aguilar, P. Bartolo-Perez, E. Vasco, F. Leccabue, J.L. Penal, Appl. Surface Science. 125, 58-64, 1998.
- [3] 陳月芬, *退火在雷射濺鍍磊晶薄膜所扮演的角色*, 國立交通大學電子物理系碩士論文(1999).
- [4] T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, Y. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki, H. Terauchi, Phys.Rev.Lett. 65, 2684, 1990.
- [5] N. Chandrasehkar, V. S. Achutharaman, V. Agrawal, and A. M. Goldman, Phys. Rev. B 46, 8565, 1992.
- [6] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tshuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, Science 266, 1540, 1994.
- [7] T. Frey, C. C. Chi, C. C. Tsuei, T. Shaw, and F. Bozso, Phys. Rev. B 49, no.5, 3483-3491, 1994.
- [8] S. Stoyanov, Surface Science 199, 226, 1988
- [9] M. Yoshimoto, H. Ohkubo, N. Koinuma, K. Horiguchi, M. Kumagai, and K. Hirai, Appl. Phys. Lett. 61, no.22, 2659, 1992.
- [10] H. Koinuma, X. G. Qiu, R. Tsuchiya, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, Appl. Surface Science 127-129, 403-409, 1998.
- [11] D. P. Woodruff and T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge : Cambridge University Press(1986)

- [12] Lee JY, Juang JY, Wu KH, et al., “*Temperature dependence of RHEED oscillation in homoepitaxial growth of SrTiO₃(100) films on stepped substrates,*” SURF SCI 449: (1-3) L235-L242 MAR 20 2000
- [13] “*X-ray scattering study of homoepitaxial SrTiO₃ (001) films,*” by H.Y. Lee, W. D. Chang, C. H. Hsu, and K.S. Liang, Research division, Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu 30077, Taiwan

II、以不同製程製備氧化鈦薄膜高溫熱退火自我排列機制的研究

1 研究動機與目標

氧化鈦(TiO_2)有著多種的物理或化學特性，基於這些特性，氧化鈦的粉末、塊材或是薄膜在電子、光電及化學的領域有很多的應用，包括電容的介電質、光學薄膜、光觸媒反應、光電轉換、顏料等方面。例如：氧化鈦具有高介電常數，可應用於動態隨機存取記憶體(DRAM)中電容的介電質；另外，氧化鈦也具有高折射率，因而應用於光學薄膜的製作；更有研究發現，摻雜鈷(Co)於二氧化鈦晶格中會產生鐵磁性。[1~4]

根據本實驗室對二氧化鈦緩衝層的研究，藉由控制緩衝層的表面結構可以得到較佳的薄膜特性；相反地也可得到。根據此特性本實驗室將直流濺鍍的氧化鈦薄膜運用在選擇性磊晶成長(Selective Epitaxial Growth, SEG)製作鈮鉕銅氧(YBCO)高溫超導的超導量子干涉元件(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)[5]上；在雷射鍍膜濺鍍系統中可利用氮化鈦氧化生成的二氧化鈦緩衝層成長具有良好超導特性的高溫超導(YBCO)薄膜[6]。比較這兩種緩衝層的結構特性，我們不難發現氧化鈦的表面結構扮演著一個重要的腳色，超導薄膜的性質也由其表面所控制。

因此假如我們能夠瞭解並控制二氧化鈦作自我排列的機制，在製作高溫超導元件時就可以比選擇性磊晶少去微影蝕刻的步驟。因此我們嘗試比較高溫退火的溫度與時間對二氧化鈦作自我排列的影響，也嘗試在二氧化鈦薄膜上鍍一層鈷(Co)再進行高溫退火，觀察其自我排列的情形與其磁性之有無。

2、實驗

2.1 直流濺鍍法製備氧化鈦薄膜緩衝層

我們將以直流濺鍍(DC Sputtering)的方式，將氧化鈦薄膜鍍在鈦酸鋇(100)基板上。直流濺鍍系統的裝置如圖 2-1 所示，我們將一塊鈦金屬靶材(純度為 99.99%)用高溫銀膠黏在要連接直流電源供應器負極的不銹鋼管末端，鈦酸鋇基板則放在要作為正極的金屬平台(holder)上，靶材與基板相距 25mm；在真空腔內充入 Ar:O₂=29:1 的 Ar/O₂ 混合氣體 0.2torr；接著開啟流經鈦靶背面不銹鋼管的冷卻水循環系統，以帶走 Ar⁺離子撞擊在鈦靶上所產生的熱；最後就是把鈦靶端接到負極，金屬平台接到正極，然後調整適當的電壓即可進行直流濺鍍。直流濺鍍的原理如下：我們在真空腔中所充入的氣體分子或原子是以電漿的狀態存在的，而電漿是由一大團中性的氣體分子或原子以及包含在其中的等電量的正電離子與負電電子所組成。當對此中性氣體團外加一個電壓，亦即外加一個電場時，將加速正離子去撞擊負極的靶材，而分子、原子或離子狀態的團塊將從靶材被撞出來並朝基板飛散出去，最後便落在基板上面而在基板鍍上一層膜。最後將製備的氧化鈦薄膜經過不同的熱處理條件後進行薄膜的特性分析，同時在緩衝層上製備高溫超導薄膜比較其差異性。

2.2 雷射濺鍍法製備氧化鈦薄膜

脈衝雷射鍍膜系統最大的特點就是靶材與薄膜的組成幾乎完全相同，且蒸鍍速率高，鍍膜品質良好，已於本實驗室廣泛應用於高溫超導薄膜的製備，技術相當成熟。脈衝雷射蒸鍍的原理如下：雷射打到靶材後能量被靶材吸收轉換成熱能，靶材上的材料因而劇烈氣化射向

基板，藉此完成鍍膜。脈衝雷射蒸鍍系統裝置如圖 2-2 所示。

根據本實驗室針對氮化鈦與氧化鈦成長機制的探討[8]，我們直接在真空下成長氮化鈦(TiN)薄膜於 STO 基板上，直接在高溫通氧的條件下將其氧化得到金紅石(rutile)結構的氧化鈦薄膜。隨後將其以不同的熱退火條件處理進行薄膜的特性分析，同時與直流濺鍍法所得到的氧化鈦薄膜作比較。

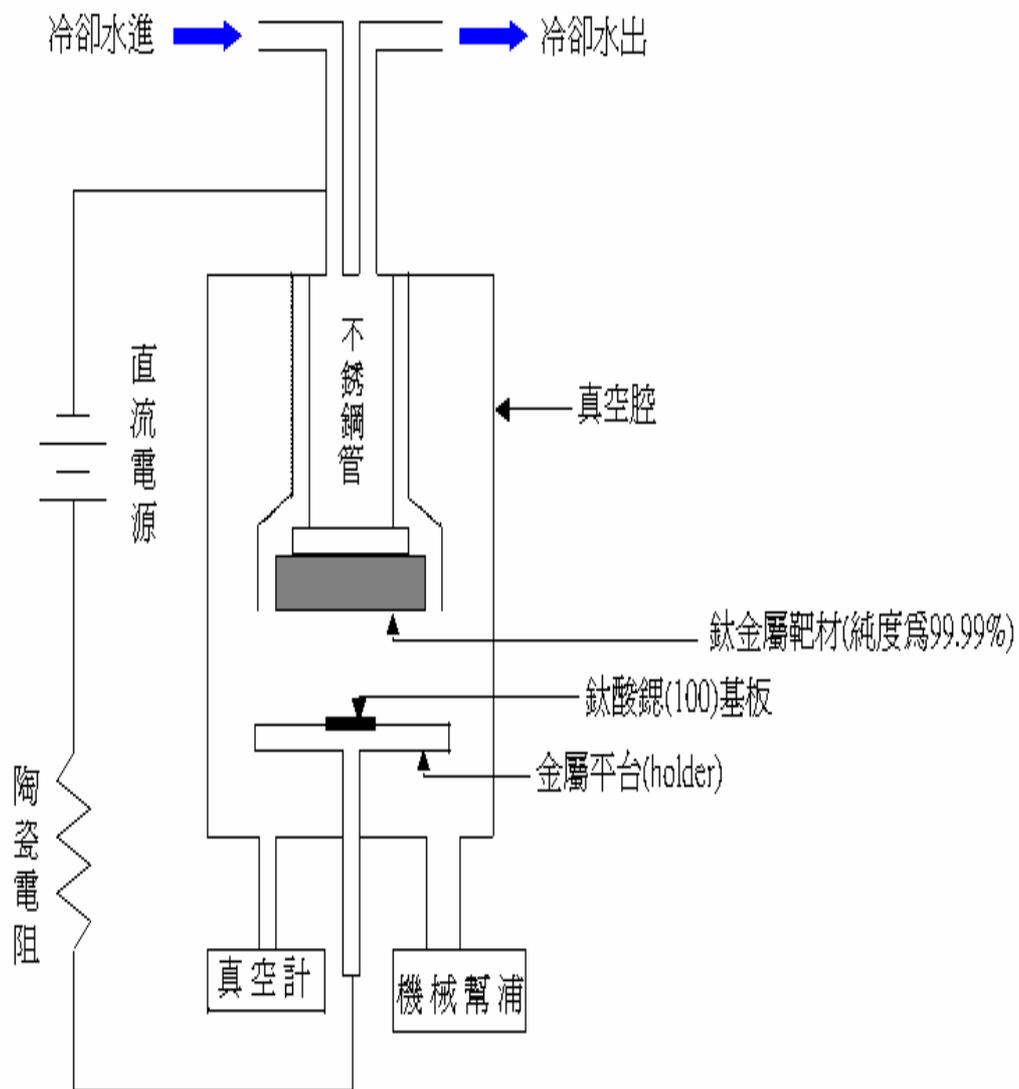
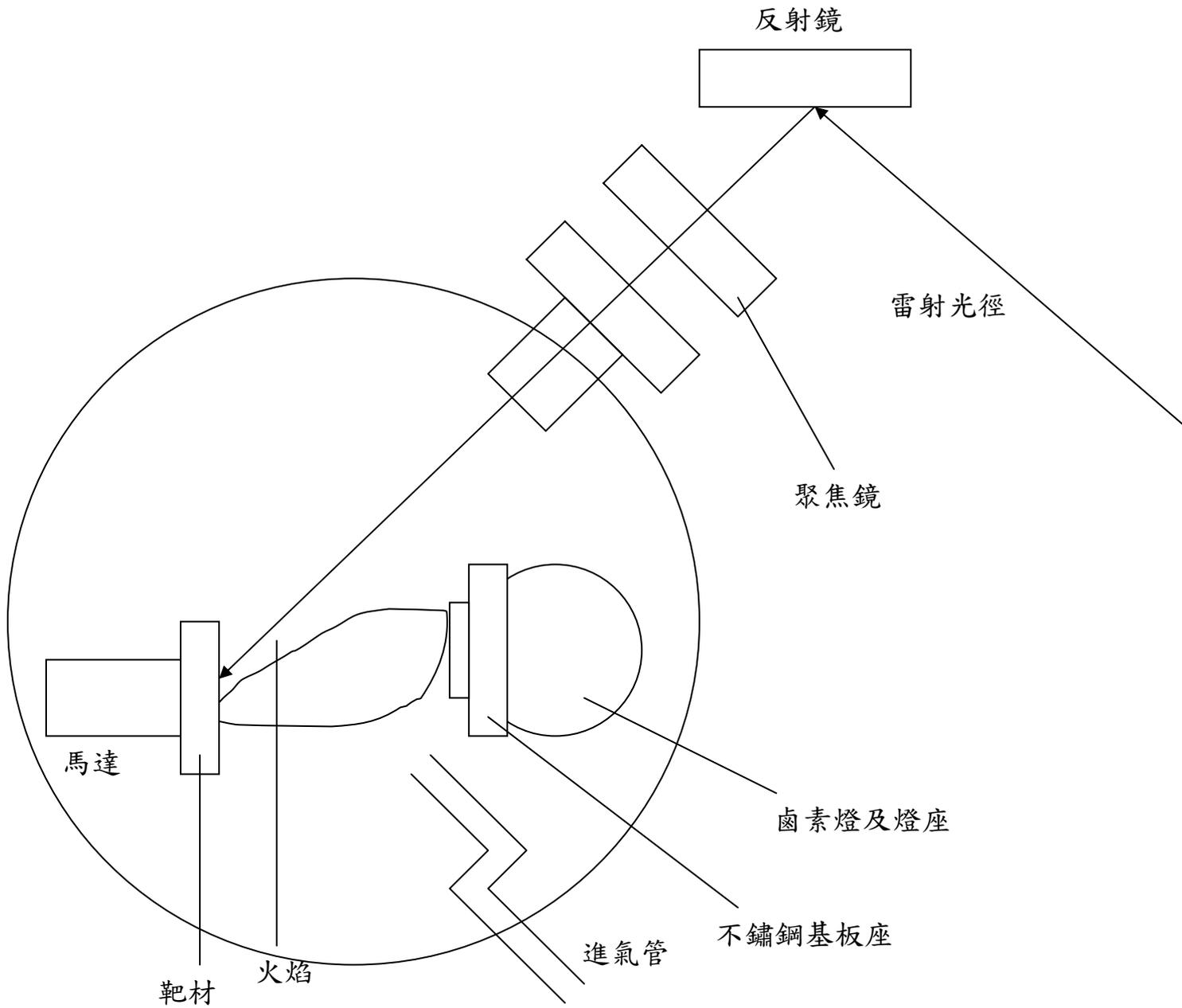


圖 2-1 直流濺鍍系統裝置的示意圖

圖 2-2 脈衝雷射蒸鍍系統示意圖



3、實驗結果與討論

3.1 直流濺鍍法製備氧化鈦薄膜緩衝層的探討

在本實驗中，我們以直流濺鍍法於鈦酸鋇(100)基板上成長不同結構的氧化鈦薄膜，即 rutile(110)、anatase(004)及 amorphous 三種不同的結構，然後再將這些不同結構的氧化鈦薄膜作不同溫度的退火 (annealing)處理，再分別利用 X-ray 繞射儀和電子顯微鏡觀測其結構和晶粒尺寸的變化。如圖 3-1 XRD 圖像，當退火的溫度在 1000°C 以上的高溫時，薄膜皆會呈現出 rutile 的結構，這也驗證了 rutile(金紅石結構)的確是屬於氧化鈦較為安定的結構，而氧化鈦在高溫時容易以 rutile 的結構存在。而我們藉由晶粒成長理論和本實驗所得到的晶粒尺寸對溫度的關係，也計算出氧化鈦薄膜在鈦酸鋇(100)基板上作晶粒成長時，其擴散的活化能(activation energy)為 1.00738eV。另外，本實驗也得到一個結論，也就是以直流濺鍍法成長於鈦酸鋇(100)基板上的氧化鈦薄膜，的確是非常適合應用於選擇性磊晶成長鈮鉬銅氧高溫超導薄膜，因為不論其是否經過退火處理，皆能使得後來以脈衝雷射蒸鍍法(Pulse Laser Deposition, PLD)鍍在其上的鈮鉬銅氧薄膜不具有超導性(如圖 3-2 所示)。

在將直流濺鍍於鈦酸鋇(100)基板上的氧化鈦薄膜作各種不同溫度的退火處理後，我們也由 SEM 探測表面時發現(圖 3-3)：當退火的溫度在 1000°C 以下時，為了降低整個系統的表面能，因而發生晶粒成長(Grain Growth)，薄膜晶粒的尺寸也將隨退火溫度的升高而逐漸變大；然而，當退火的溫度在 1000°C 以上時，薄膜的晶粒將會形成棒狀(如圖 3-4)，而這些棒狀的晶粒在排列的方向上可能互相垂直或平行，也就是氧化鈦薄膜的晶粒能在鈦酸鋇(100)基板上作有規則的自我排列，但也可能呈現並不完全相互垂直或平行的較不規則排列。這些結果，可以從應變能的觀點，也就是從薄膜晶粒和基板其晶格失配度(mismatch)的關係來作定性的瞭解。由於實驗發現：呈現互相垂

直或平行的有規則之自我排列的氧化鈦薄膜晶粒其結構為 rutile(110)，而呈現其它方向的排列的氧化鈦薄膜晶粒其結構則為 rutile(200)。此和計算其個別方向與基板各晶軸方向間的失配度，可得到相當一致的結果。同時，由本實驗的結果可知，若直流濺鍍的條件皆相同，即通入 Ar/O₂ 混合氣體 0.2torr、Ar:O₂=29:1、靶材與基板的距離=25mm、濺鍍時間=5 hours，則在直流濺鍍時使用較低的輸入功率(約 25W 以下)的話，氧化鈦薄膜就較容易出現非晶態結構。此種起始結構似乎較有利於氧化鈦薄膜在鈦酸鋇(100)基板上形成有規則的自我排列。

最後，由於棒狀晶粒會在基板上自動排列形成一些圖案，因此若能進一步控制棒狀晶粒的大小以及形成之圖案，此製程將可發展成完全免光罩來達到選擇性磊晶成長鈮銀銅氧高溫超導薄膜的目的。

3.2 雷射濺鍍法製備氧化鈦薄膜的探討

在本實驗中，我們嘗試以脈衝雷射鍍膜 (PLD) 在鈦酸鋇 (100) 基板上，成長 rutile(110) 結構的二氧化鈦薄膜，厚度 600Å。接著將 rutile(110) 結構的二氧化鈦薄膜，經過不同溫度，不同時間的高溫退火，以 X-ray 繞射儀觀察其結構如圖 3-5，發現依舊維持 rutile(110) 的軸向。因此我們可以推測 rutile(110) 軸向對二氧化鈦而言是較穩定的結構。我們使用 SEM 觀察經過高溫退火的二氧化鈦薄膜(圖 3-6)，可以發現退火的溫度低於 1200⁰C 時，二氧化鈦晶粒有自我聚集的現象但並不明顯。退火溫度到達 1200⁰C，我們發現二氧化鈦明顯的聚集成顆粒狀，變形蟲狀，或是互相垂直或平行的短棒狀晶粒，二氧化鈦似乎以一種近似液態凝聚的方式聚集。當退火溫度大高於 1300⁰C 時二氧化鈦形成互相垂直或平行作有規則自我排列 (self-assembling) 的棒狀晶粒，且產生了明顯的邊緣效應(如圖

3-7)：在基板的邊緣有一段空白的寬度沒有二氧化鈦晶粒的成長，且靠近邊緣的二氧化鈦亦會比較稀疏(圖 3-8)。隨著退火的溫度升高或時間增長(如圖 3-8 的樣品)，我們看到二氧化鈦棒狀晶粒越稀疏，邊緣效應也越明顯。我們也嘗試將經過 1200⁰C、10 小時高溫退火的樣品，再經過 1300⁰C、10 小時二次高溫退火(圖 3-9)。與只經過一次 1300⁰C、10 小時高溫退火的樣品相比，發現二氧化鈦棒狀晶粒的間距差異並不大，可是基板的邊緣卻有很大的不同：經過二次退火的樣品在基板邊緣空白的寬度比較寬，可是靠近基板邊緣的二氧化鈦棒狀晶粒卻沒有比較稀疏。

我們將經過 1350⁰C、10 小時高溫退火的二氧化鈦薄膜，在樣品二次蒸鍍上二氧化鈦後，再進行 1300⁰C、10 小時的高溫退火(圖 3-10 樣品)。與一次鍍膜，1300⁰C、10 小時的高溫退火的樣品相比，我們發現二氧化鈦棒狀晶粒的間距差異並不大。可是在邊緣的部分，我們發現二次鍍膜的樣品並沒有顯著的邊緣效應，基板的邊緣與第一層二氧化鈦棒狀晶粒的邊緣之間散佈著顆粒及短棒狀的二氧化鈦晶粒。我們亦嘗試進行一次鍍膜二次退火(1200⁰C、10 小時後 1300⁰C、10 小時)與二次鍍膜二次退火(1200⁰C、10 小時後 1300⁰C、10 小時，圖 3-11 的樣品)比較，發現仍如同上面所述：二氧化鈦棒狀晶粒的間距差異並不大。可是在邊緣的部分，我們發現二次鍍膜的樣品，並沒有顯著的邊緣效應，基板的邊緣與第一層二氧化鈦棒狀晶粒的邊緣之間散佈著顆粒及短棒狀的二氧化鈦晶粒。

我們嘗試在蒸鍍好的二氧化鈦薄膜(厚度 600Å)上使用直流濺鍍(DC Sputtering)的方式鍍上一層鈷(厚度 400Å)，再進行高溫退火。我們發現薄膜的晶粒成長的情形變的不穩定。有可能形成

1. 互相垂直或平行的棒狀晶粒且有明顯的邊緣效應(圖 3-12)。
2. 基板中央呈互相垂直或平行的棒狀晶粒，基板邊緣形成不規則方向的棒狀晶粒(圖 3-13)。
3. 形成不規則狀的晶粒(圖 3-14)。

在第一種情形，

我們由 X-ray 繞射峰值發現其結構為二氧化鈦 rutile (110)。與未鍍鈦的情形相比，二氧化鈦晶粒的間距較長且邊緣效應較明顯。在第二種情形，我們由 X-ray 繞射峰值發現其結構除了二氧化鈦 rutile (110) 之外還有二氧化鈦 rutile (211) 的結構，在基板邊緣由於這兩種結構的二氧化鈦同時存在，使得二氧化鈦棒狀晶粒方向作不規則方向的自我排列。與未鍍鈦的情形相比，二氧化鈦晶粒的間距亦較長。第三種情形，我們由 X-ray 繞射圖發現其結構為 amorphous，因此我們發現只有不規則形狀的二氧化鈦晶粒。由於鈦的存在會降低二氧化鈦的融點，鍍鈦後的二氧化鈦薄膜再經過高溫退火時其狀態比純二氧化鈦更接近液態，因此更易於二氧化鈦晶粒的自我聚集。我們同時也發現鍍鈦後的二氧化鈦薄膜經過高溫退火自我聚集的情形會變的較不穩定。

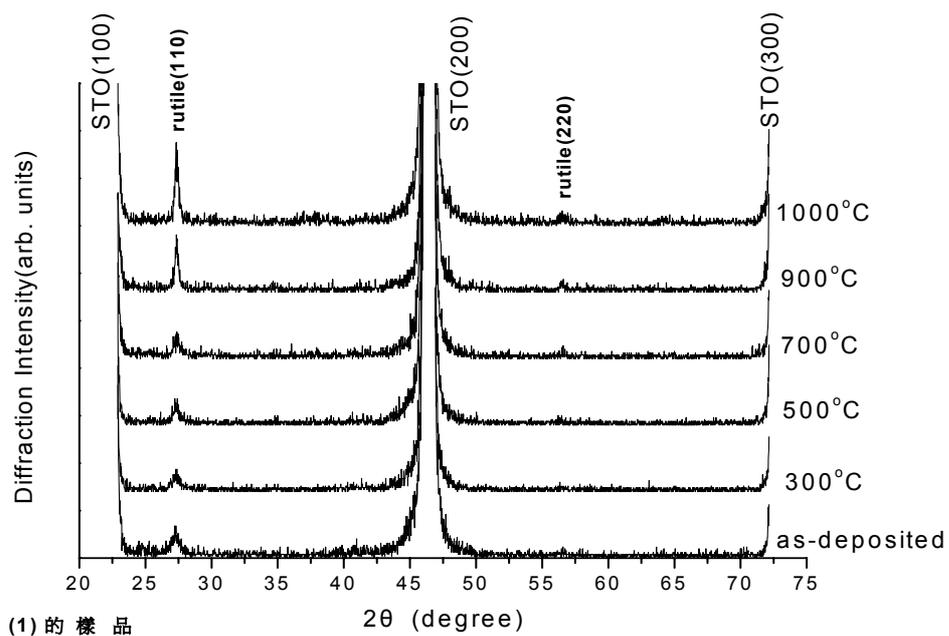
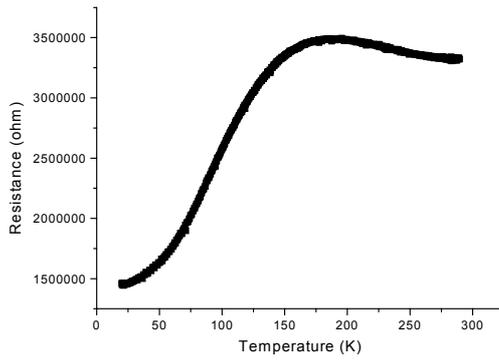
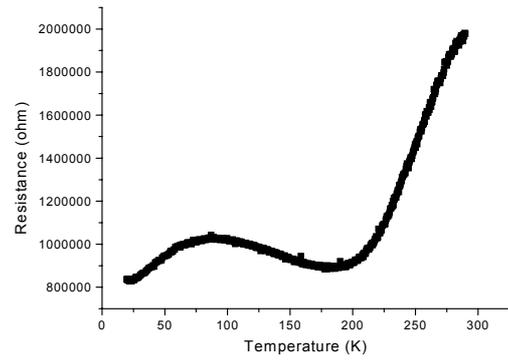


圖 3-1 編號(1)的樣品在未退火處理(as-deposited)及溫度分別為 300°C、500°C、700°C、900°C、1000°C 的退火處理後的 X-ray 繞射圖

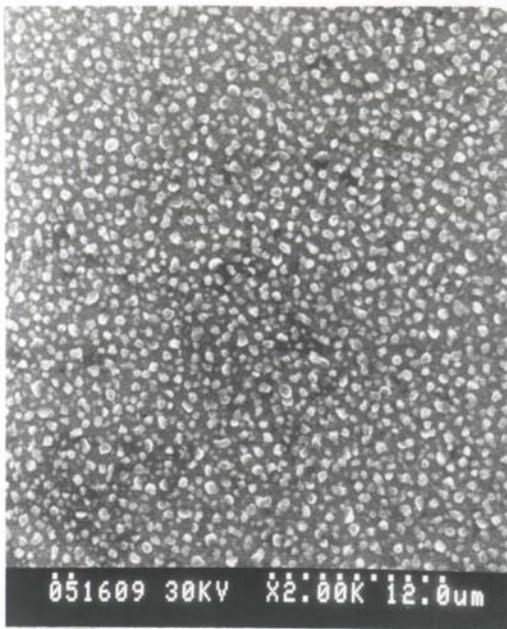
(a).



(c).



(b).

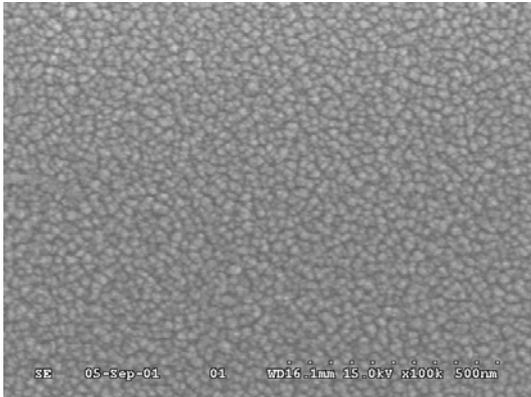


(d).

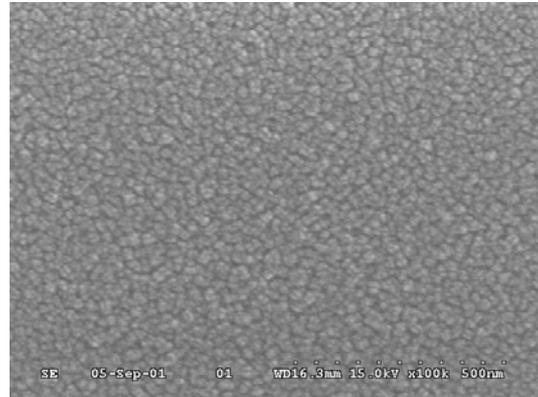


圖 3-2 (a)~(b)依序是編號(4)的樣品其氧化鈦薄膜在未退火處理(as-deposited)的情況下[結構為 amorphous]，鍍於其上的鈮銀銅氧薄膜的 R-T 圖及 SEM 影像；(c)~(d)則依序是編號(4)的樣品其氧化鈦薄膜在溫度為 1000 °C 的退火處理後 [結構為 rutile(110)]，再鍍於其上的鈮銀銅氧薄膜的 R-T 圖及 SEM 影像

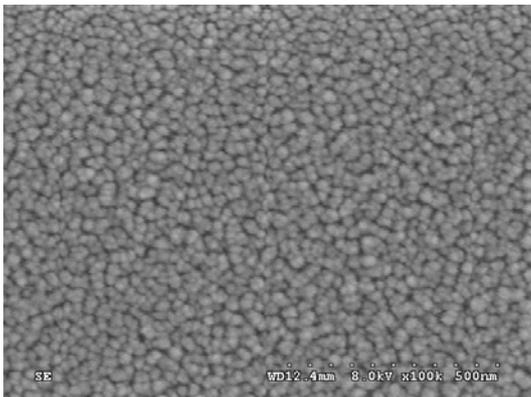
(a). as-deposited



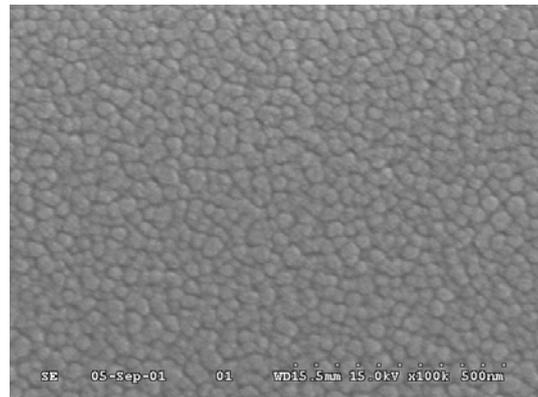
(b). 300°C



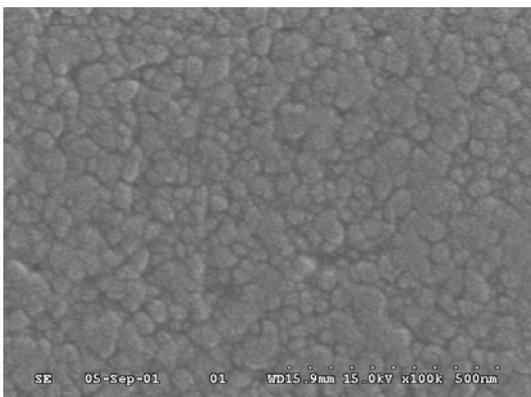
(c). 500°C



(d). 700°C



(e). 900°C



(f). 1000°C

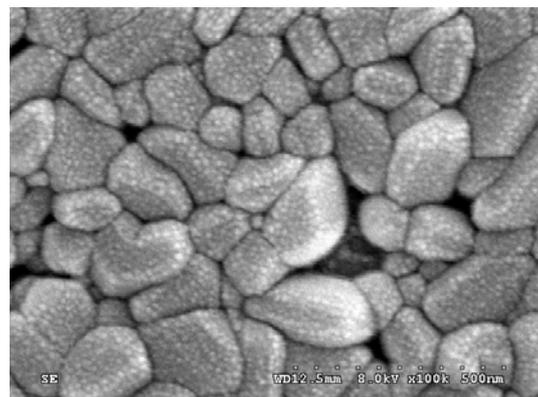


圖 3-3(a)~(f) 依序是編號(5)的樣品其氧化鈦薄膜在未退火 (as-deposited)及溫度分別為 300°C、500°C、700°C、900 °C、1000°C的退火後的 SEM 影像

(a).



(b).

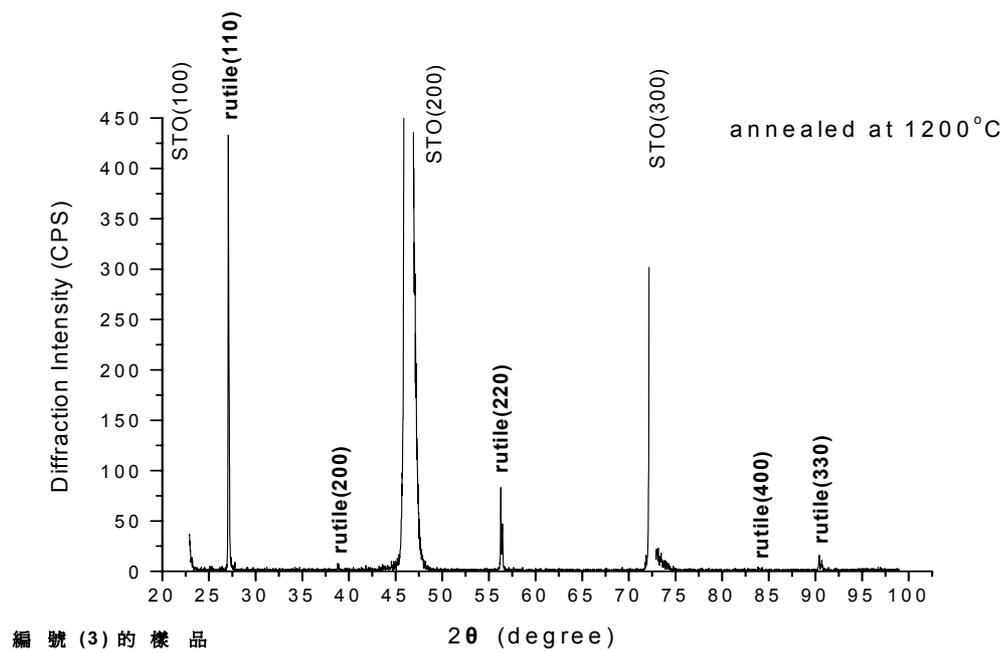


圖 3-4 (a)~(b)依序是編號(3)的樣品其氧化鈦薄膜[結構為 anatase(004)]在經過溫度為 1200°C 的退火處理後的 SEM 影像及 X-ray 繞射圖

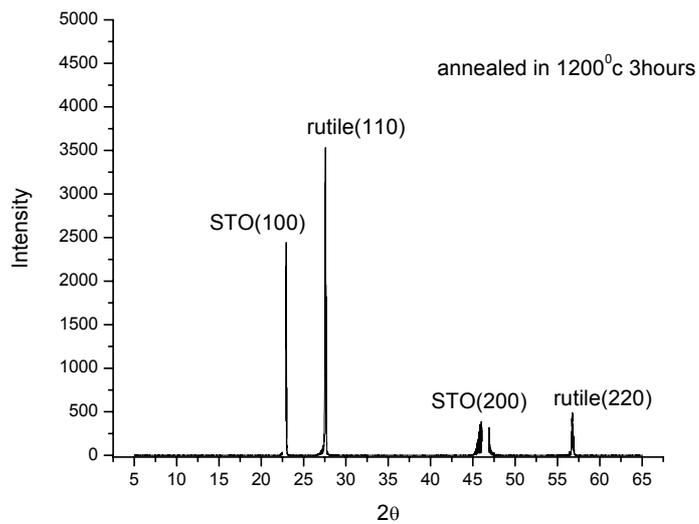
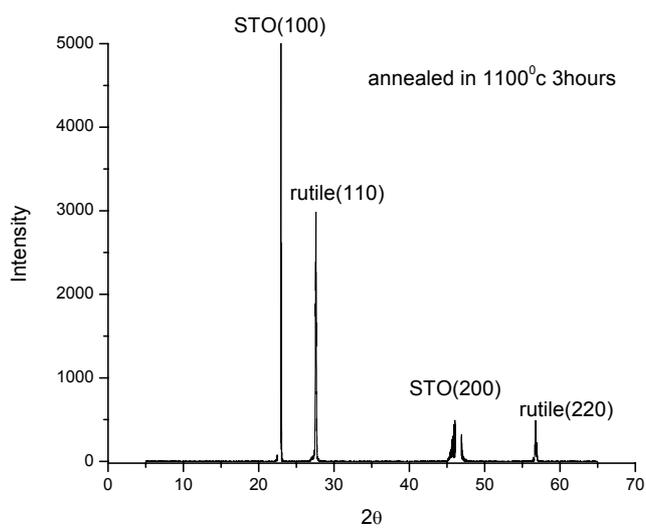
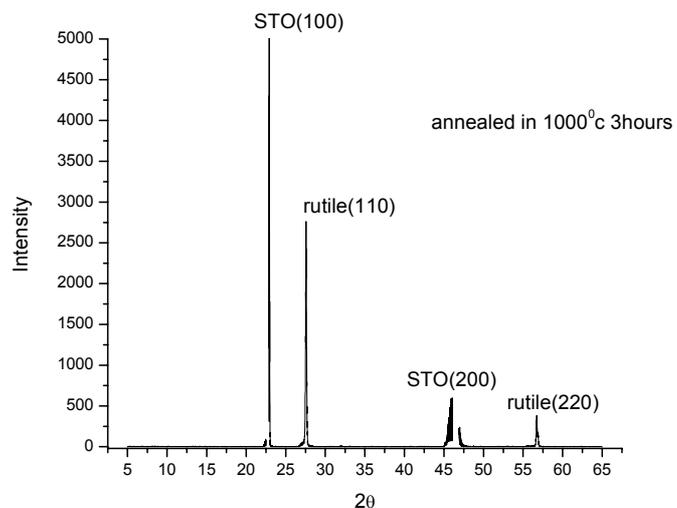
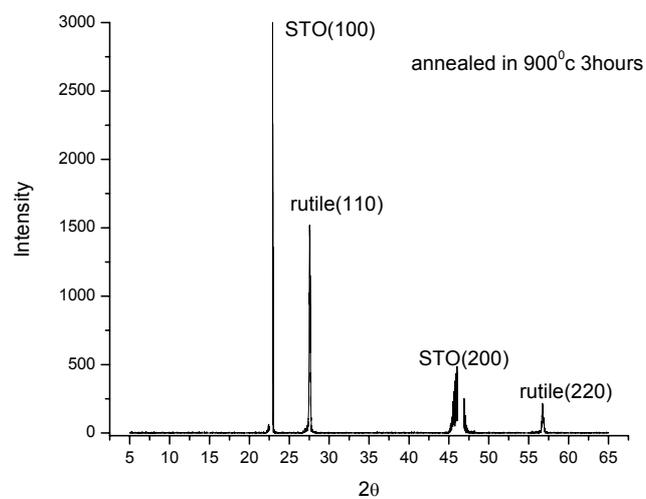


圖 3-5 二氧化鈦薄膜經由 900°C、1000°C、1100°C、1200°C

四種不同溫度高溫退火三小時的 x-ray 繞射圖

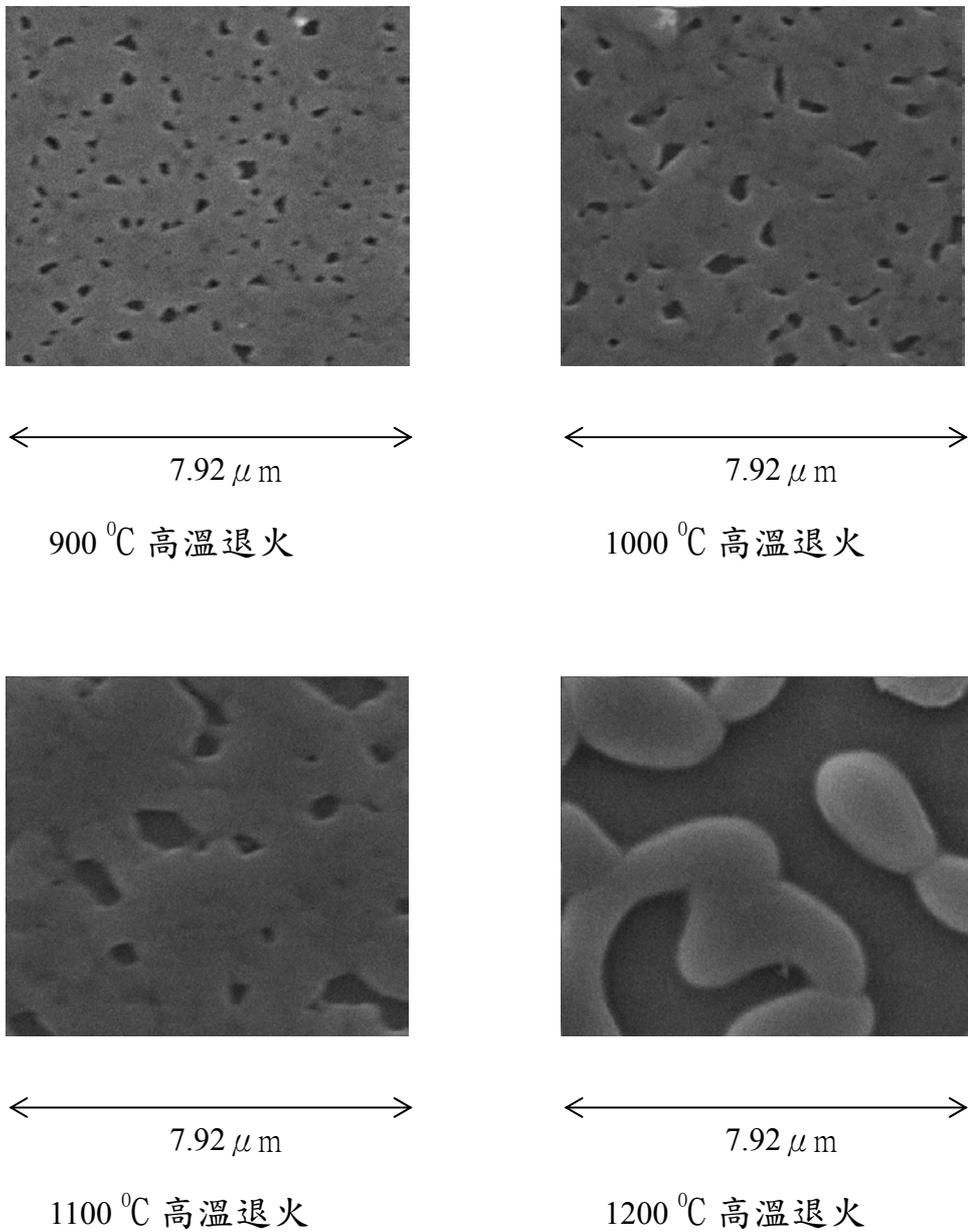
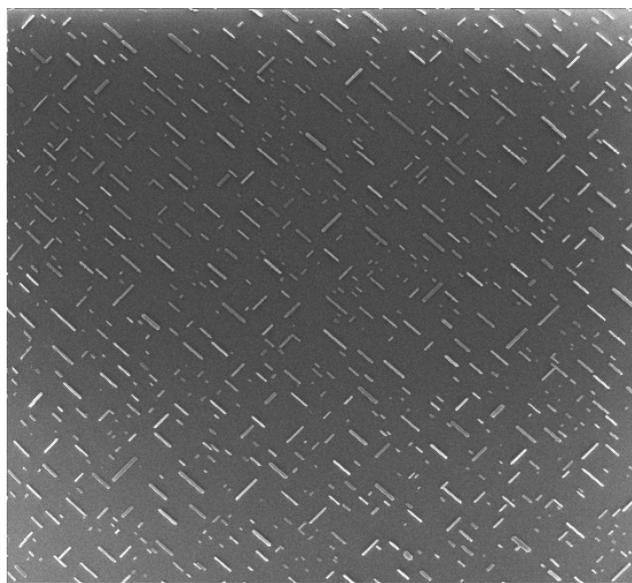
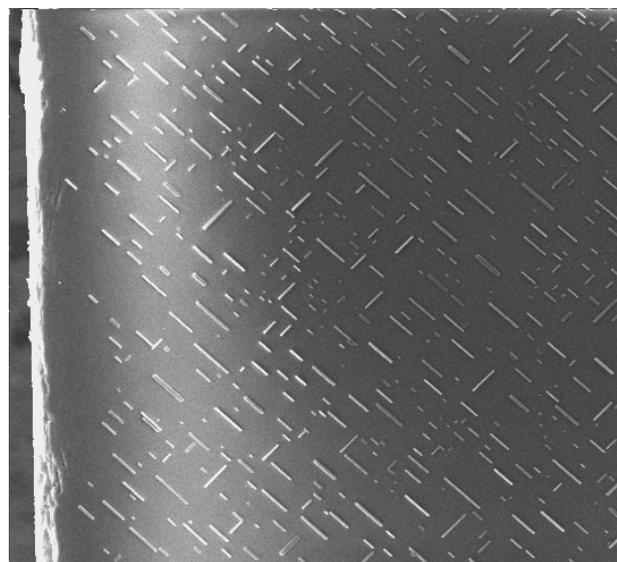


圖 3-6 二氧化鈦薄膜經由 900°C、1000 °C、1100°C、1200 °C
四種不同溫度高溫退火三小時的 SEM 圖



← 158.4 μm →

b3-1



← 158.4 μm →

b3-1 邊緣

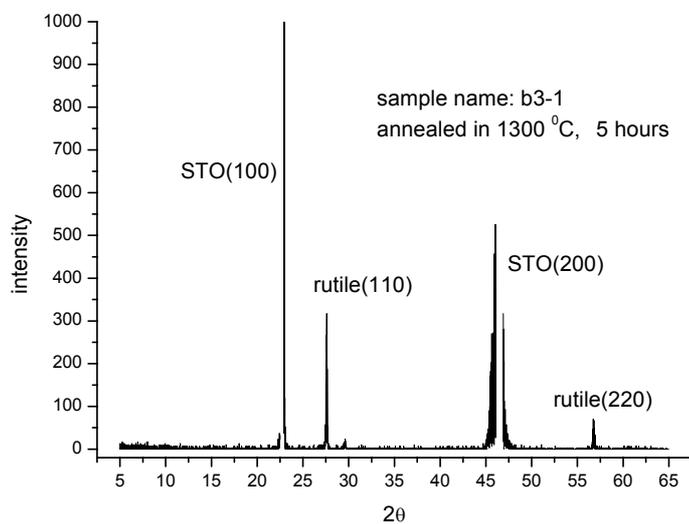
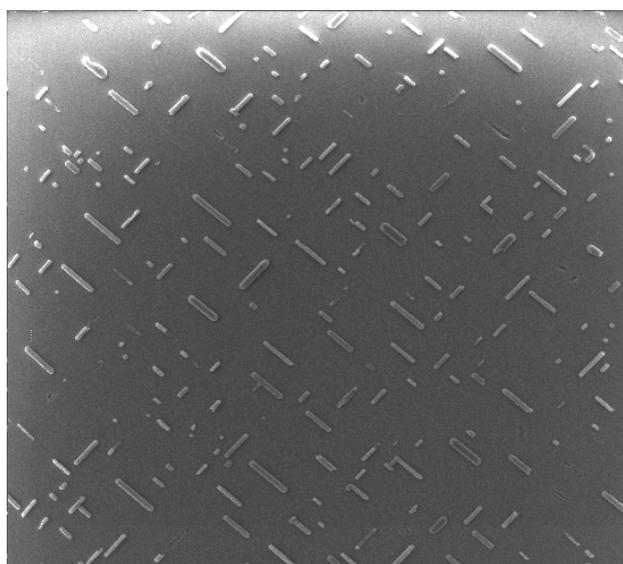


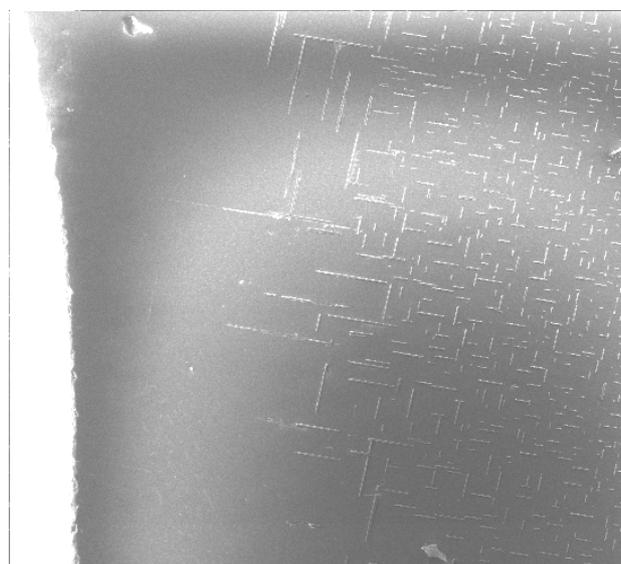
圖 3-7 (a)(b)依序是樣品 b3-1 的 SEM 影像及 X-ray 繞射圖

退火條件為 1300°C、5 小時



158.4 μm

b6-1



528 μm

b6-1 邊緣

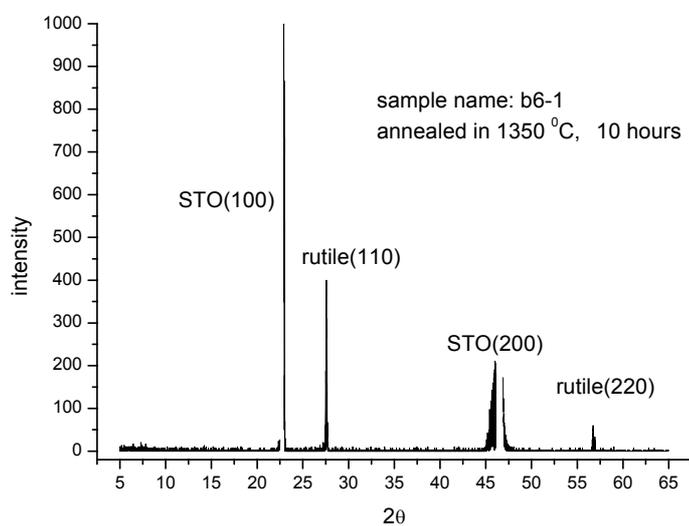
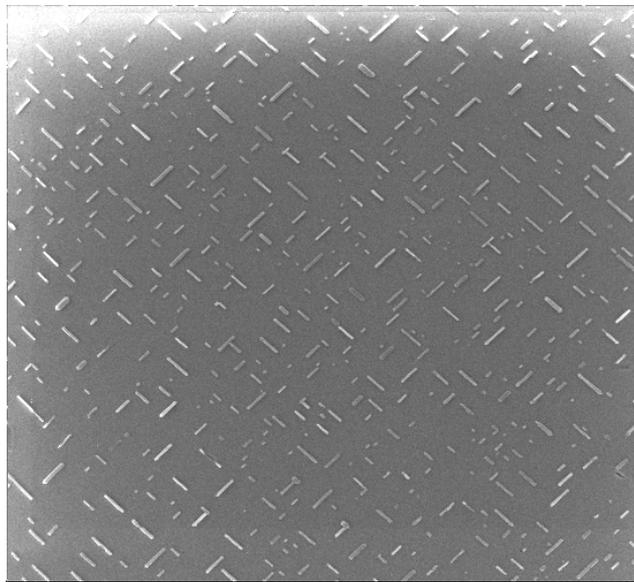


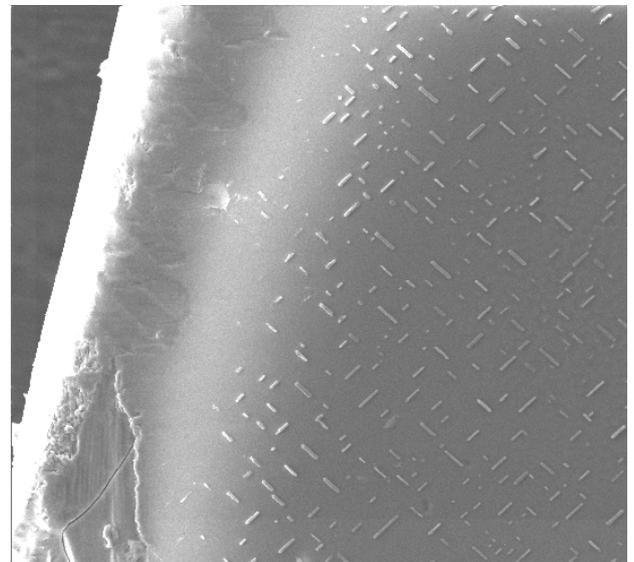
圖 3-8 (a)(b)依序是樣品 b6-1 的 SEM 影像及 X-ray 繞射圖

退火條件為 1350⁰C、10 小時



← 158.4 μm →

b7-1



← 158.4 μm →

b7-1 邊緣

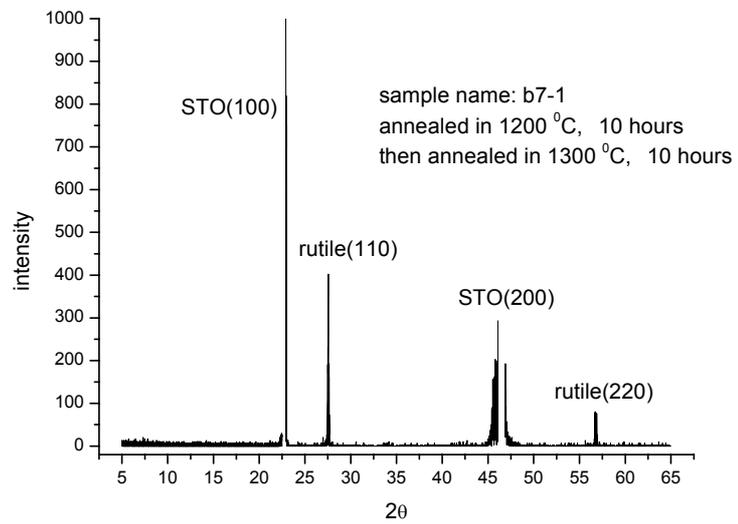
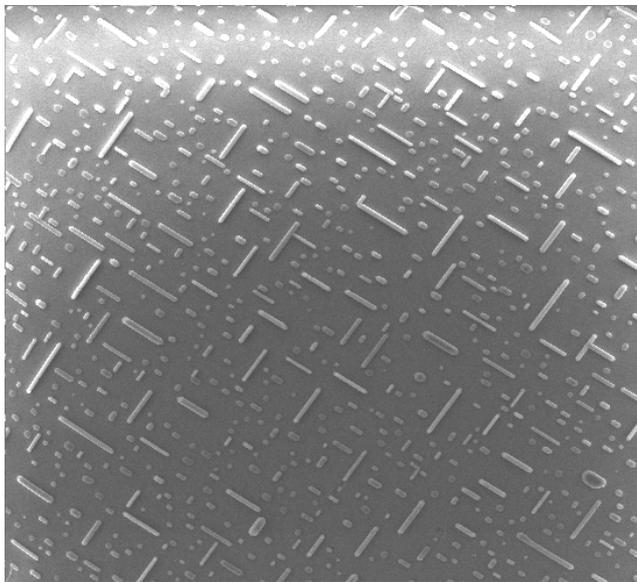


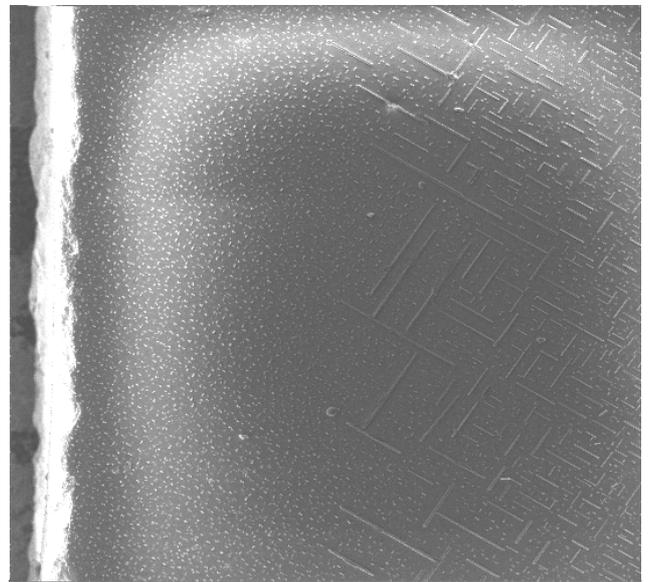
圖 3-9 (a)(b)依序是樣品 b7-1 的 SEM 影像及 X-ray 繞射圖

退火條件為 1200⁰C、10 小時後再退火 1300⁰C、10 小時



← 158.4 μm →

c1-1



← 528 μm →

c1-1 邊緣

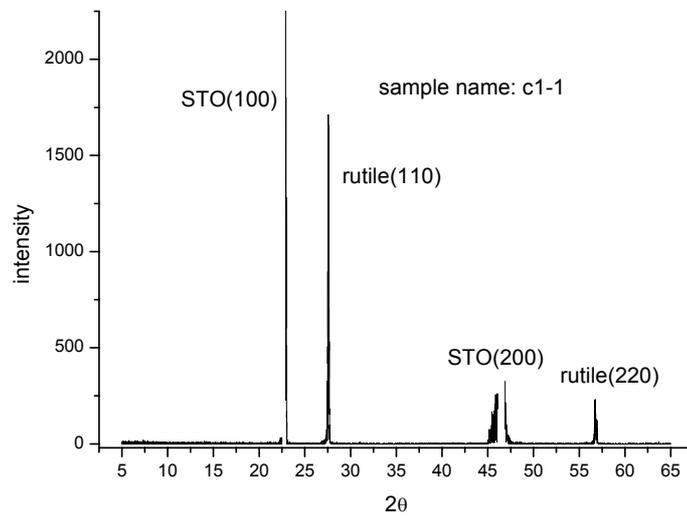
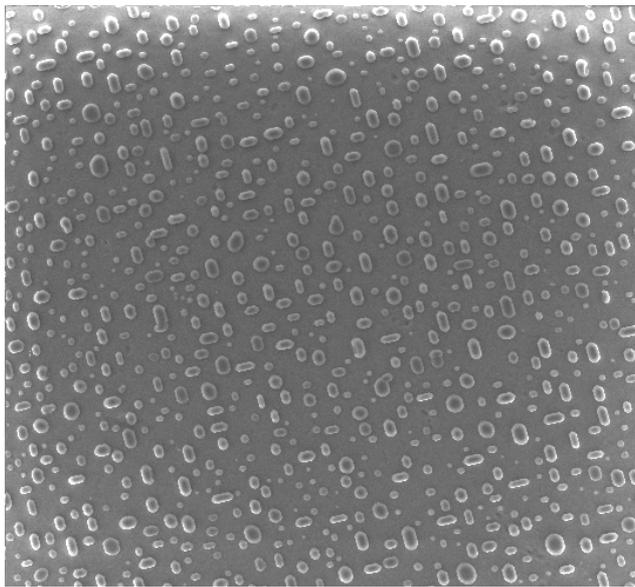


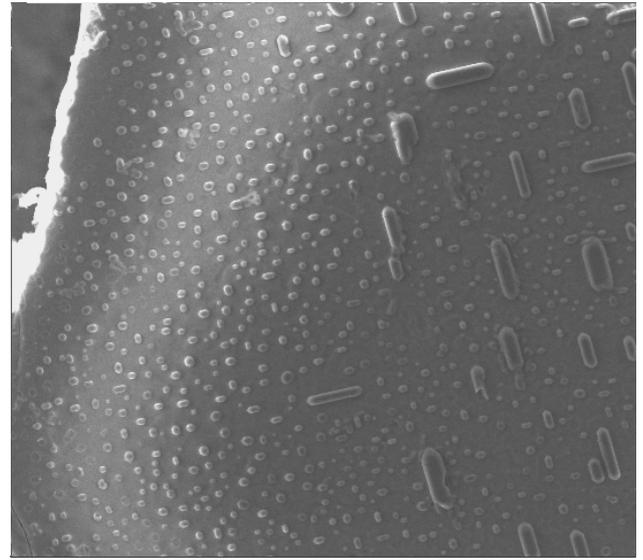
圖 3-10 (a)(b)依序是樣品 c1-1 的 SEM 影像及 X-ray 繞射圖

二次鍍膜後退火 1300⁰C、10 小時



← 158.4 μm →

c2-1



← 158.4 μm →

c2-1 邊緣

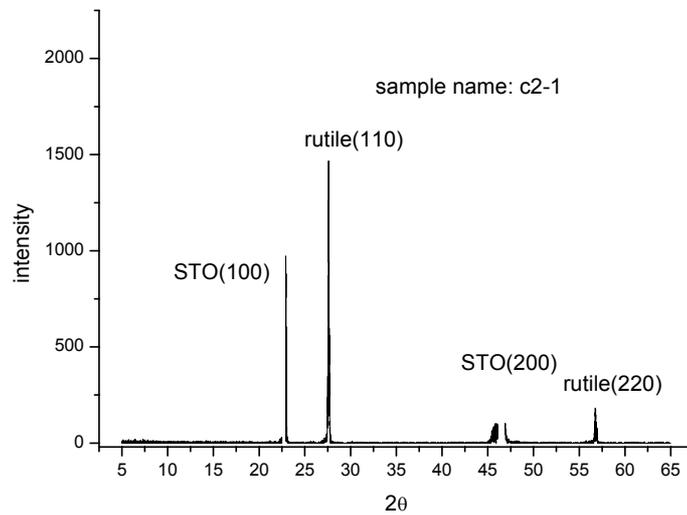


圖 3-11 (a)(b)依序是樣品 c2-1 的 SEM 影像及 X-ray 繞射圖

二次鍍膜後退火 1200⁰C、10 小時再退火 1300⁰C、10 小時

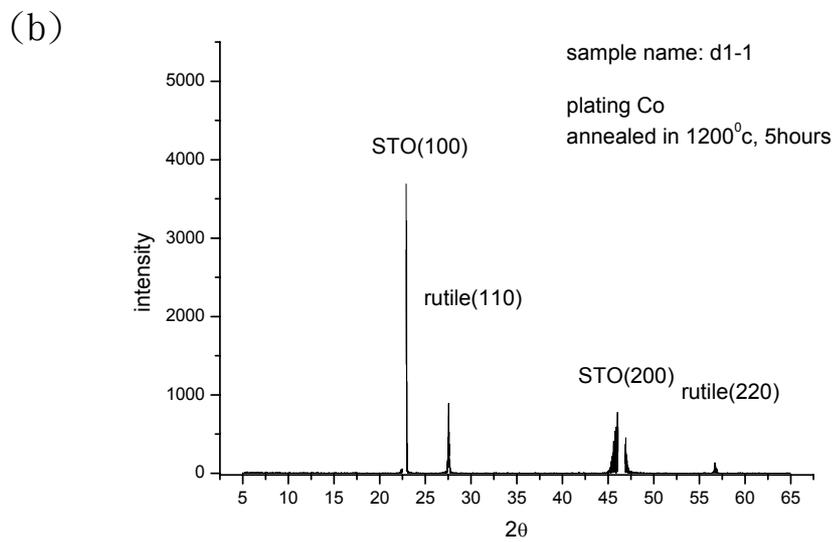
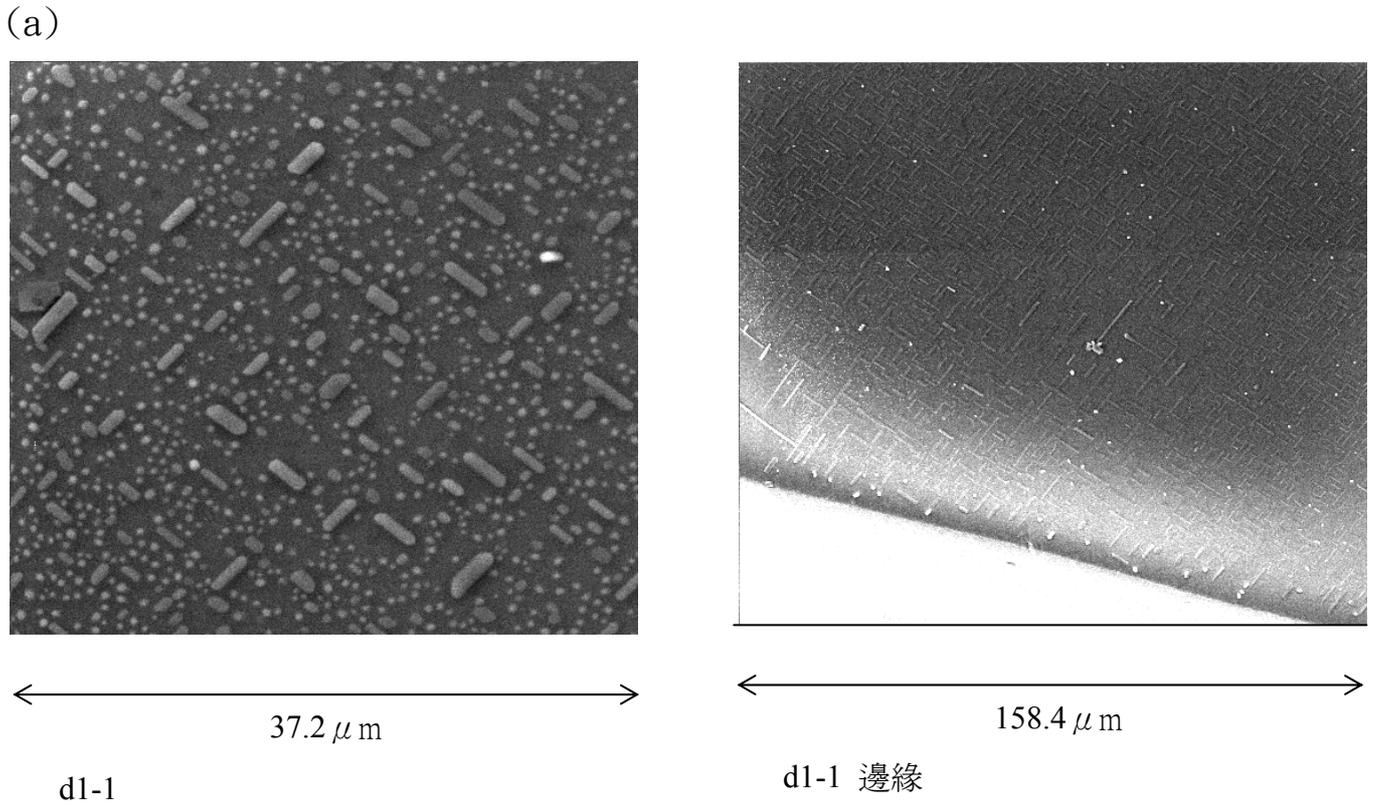


圖 3-12 (a)(b)依序是樣品 d1-1 的 SEM 影像及 X-ray 繞射圖

鍍鈷，高溫退火 1200 $^{\circ}\text{C}$ 、5 小時

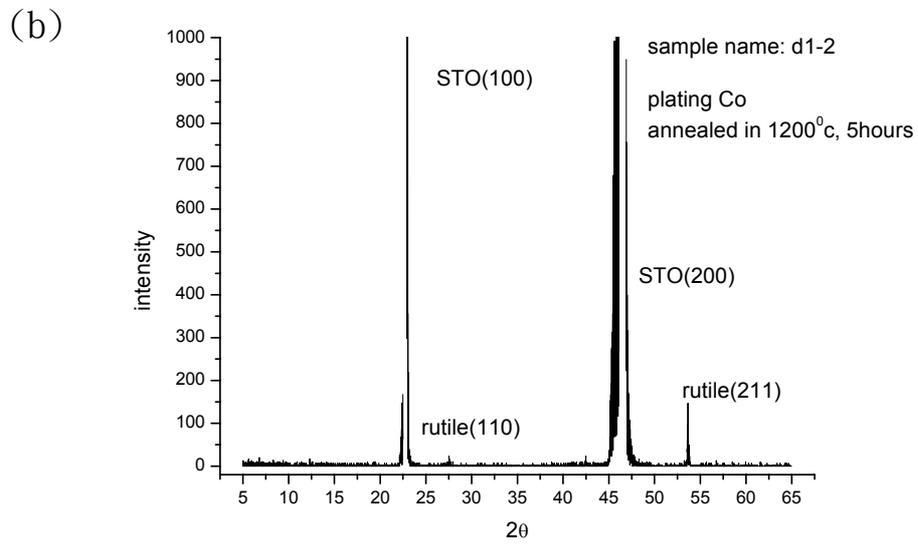
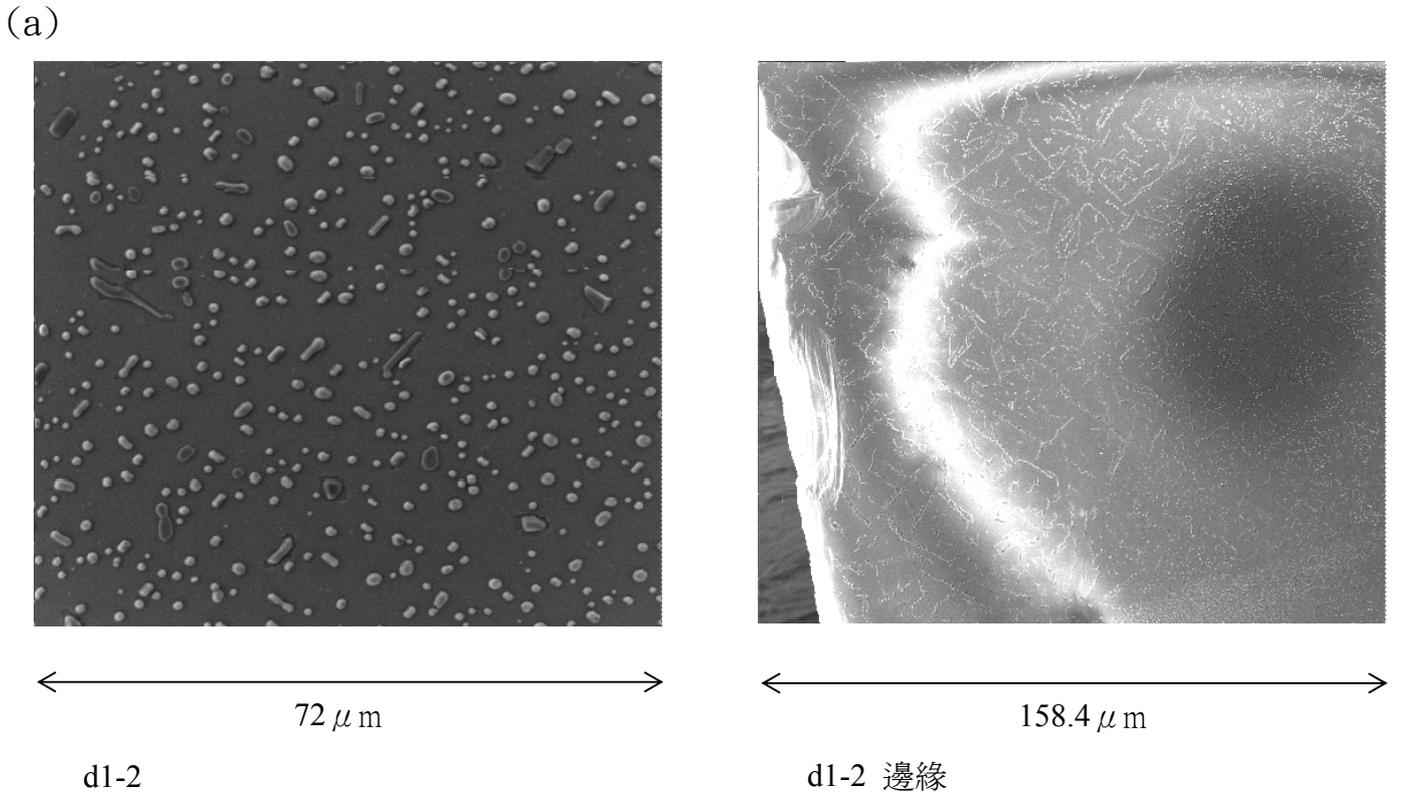
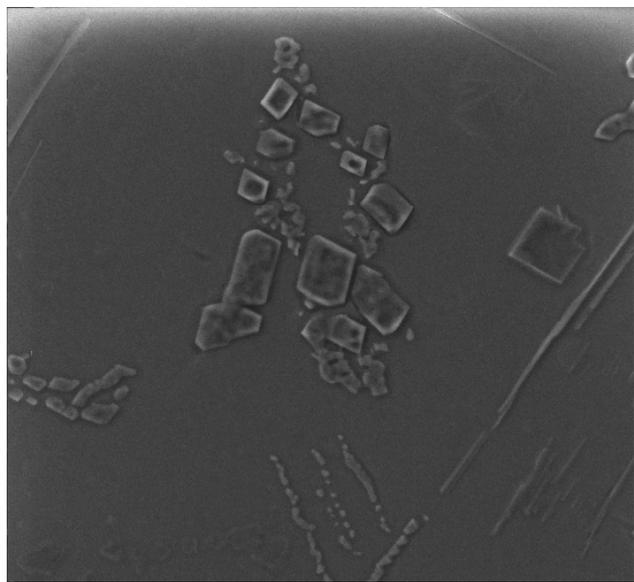


圖 3-13 (a)(b)依序是樣品 d1-2 的 SEM 影像及 X-ray 繞射圖

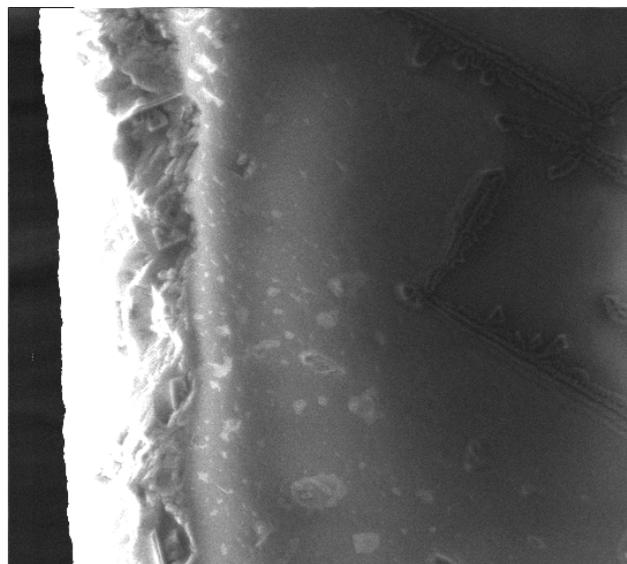
鍍鈷，高溫退火 1200 $^{\circ}$ C、5 小時

(a)



← 72 μm →

d1-3



← 72 μm →

d1-3 邊緣

(b)

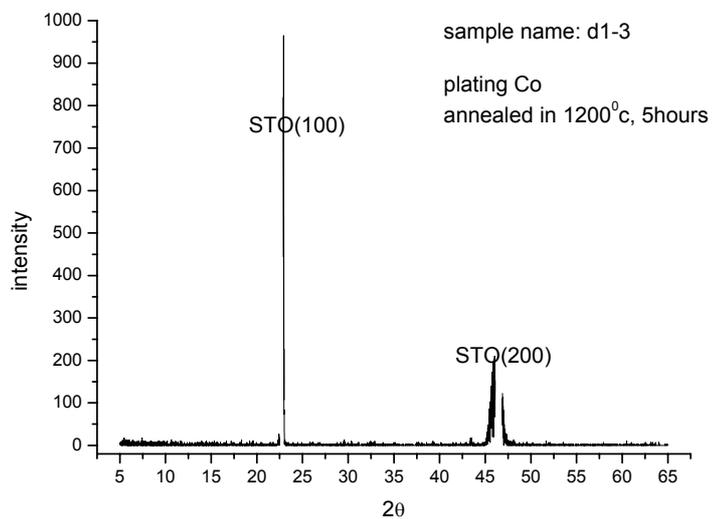


圖 3-14 (a)(b)依序是樣品 d1-3 的 SEM 影像及 X-ray 繞射圖

鍍鈷，高溫退火 1200 °C、5 小時

4 結論

不論是利用氧化 PLD-TiN 所得到的氧化鈦或者是在 D.C. Sputtering 系統中所製備的氧化鈦薄膜，在經過高溫熱處理之後都可以在 STO(100)基板上得到 rutile(110)結構的氧化鈦薄膜。由於 PLD 製備的 TiN(100)與 rutile TiO₂(110)鈦原子層狀排列結構相似，加上在氮化鈦氧化時屬於層狀氧化，因此在 PLD 系統中可於較低的溫度得到 rutile 結構的氧化鈦，rutile 結構可證實為氧化鈦三種結構中最為穩定的一種。

比較經過高溫熱處理的氧化鈦薄膜，在低溫(低於 1000°C)的時候，兩個系統所成長的薄膜接會隨著溫度上升，表面開始有成核聚集的效應，直流濺鍍所得到的薄膜，顆粒間彼此聚集的反應較為明顯。在溫度高於 1000°C 的時候，PLD 系統製備的氧化鈦必須在較高的溫度(1300°C 以上)才會生成晶棒狀的垂直有序排列，直流濺鍍系統中所製備的氧化鈦薄膜因其原子排列原本屬於非晶(amorphous)的狀態，表面在自我顆粒成核聚集時所受到的阻力也較小，在 1200°C 時即可生成。但值得注意的是 PLD 系統成長的氧化鈦薄膜在高溫 1300°C 以上熱退火處理後，會有邊緣效應的產生：在基板的邊緣有一段空白的寬度沒有二氧化鈦晶粒的成長，且靠近邊緣的二氧化鈦亦會比較稀疏。隨著溫度的上升與熱退火處理時間的加長，邊緣效應也會更明顯，晶棒狀排列也更為稀疏，但這些問題卻沒有在二次鍍膜時發生。

原本我們欲利用鈷顆粒摻雜進入氧化鈦薄膜，使氧化鈦薄膜具有磁的性質，藉以探討鈷顆粒的磁現象。但我們發現由於鈷顆粒的存在降低了氧化鈦的熔點，在高溫時摻入鈷的氧化鈦叫原先更接近液態，也更容易產生自我聚集的現象。所以我們沒有辦法準確地控制氧化鈦薄膜摻入鈷之後的樣品特性。

5、參考文獻

- [1]. N.Martin,C.Rousselot,D.Rondot,F.Palmino,and R.Mercier “Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment”,Thin Solid Films300(1997) 113-121
- [2]. J.H.Kim,S.Lee,andH.S.Im, ”The effect of target density and its morphology on TiO₂ thin films grown on Si(100) by PLD”, Applied Super science 141(1999) 6-16.
- [3]. H.Zhang,M.Finnegan,and J.F.Banfield, ”Preparing Single-Phase Nanocrystalline Anatase from Amrphous Titania with Particle sizes Tailored by Temperature”,NANO LETTERS 2001 Vol.1,No.2 81-85
- [4]. Yuji Matsumoto,Makoto Murakami,Tomoji Shono,Tetsuya Hasegawa,Tomoteru Fukumura,Masashi Kawasaki,Parhat Ahmet,Toyohiro Chikyow,Shin-ya Koshihara,Hideomi Koinuma, “Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal–Doped Titanium Dioxide”,Sience 2001 Vol.291,854-856
- [5]. Y. C. Chuang, Fabrication of YBCO Superconducting Quantum Interference Device by Selective Epitaxial Growth, National Chung Tung University, master thesis, 2000.
- [6]. P.I. Lin, C.W. Liu, C.C. Hsieh, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.Y. Lin, Y.S. Gou, “Characteristics of YBCO thin films deposited on substrates buffered by various TiO₂ layers”, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L377 (2001).
- [7]. K.H. Wu, P.I. Lin, C.C. Hsieh, S.J. Liu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.Y. Lin, and Y.S. Gou, “Superconducting YBCO films grown on TiO₂ buffer layers derived from various processes”, Physica C 363, 119 (2001).
- [8]. C.C. Hsieh, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.-Y. Lin, and Y.S. Gou, “Monophasic TiO₂ films deposited on SrTiO₃(100) by pulsed laser ablation”, J. Appl. Phys. 92, 2518 (2002).

IV、未來展望

在未來的實驗，可以考慮利用同質磊晶成長的技術，在成長異質界面時，先以同質磊晶機制成長鍍膜時與基板同質的緩衝層。在停止蒸鍍的同時，因為薄膜表面會有記憶效應的存在，在一特定時間內接著成長我與基板異質的材料。舉例來說，YBCO 成長在拋光過的鈦酸鋁基板上，於 760°C 時，雷射重覆率為 1Hz，鍍上數層鈦酸鋁薄膜，經 30 秒到 1 分鐘的退火後，此時再鍍上超導薄膜(YBCO)，或許可以長出理想的 YBCO 層狀結構的薄膜。

氧化鈦緩衝層的製備對於本實驗室在成長眾多鈣鈦礦(perovskite)結構材料時有相當大的助益，在許多材料晶格結構無法與基板匹配時，透過氧化鈦緩衝層的製備即可釋放薄膜成長在基板表面時所產生的應力，成功的製備薄膜以進行後續的量測。本實驗室對於氧化鈦的利用已有諸多方面的突破，除了利用氧化鈦為緩衝層製備 YBCO、 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$...等材料外。我們亦以氧化鈦配合黃光製程以選擇性磊晶的方式製備高溫超導薄膜元件。利用氧化鈦的晶格結構特性，造成異向結構界面薄膜(biepitaxial film)，製備了 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 階梯介面量測其磁阻變化。今後我們將會繼續將其應用在未來的計畫中。

本計畫已發表和即將發表之論文列表和全文:

1. C.W. Luo, M.H. Chen, S.P. Chen, K.H. Wu, J.Y. Juang, J.-Y. Lin, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Spatial symmetry of superconducting gap in YBa₂Cu₃O₇ delineated by femtosecond spectroscopy", accepted by Phys. Rev. B. (2003).
2. C.W. Luo, M.H. Chen, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.-Y. Lin, and Y.S. Gou, "Photoexcited carrier relaxation in a-axis oriented YBa₂Cu₃O₇ thin films measured by femtosecond time-resolved spectroscopy", Physica C 388-389, 477 (2003).
3. C.W. Luo, M.H. Chen, C.C. Chiu, S.P. Chen, K.H. Wu, J.-Y. Lin, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Anisotropic photoexcited carrier dynamics in (100)-, (001)-, and (110)-oriented YBCO films by polarized ultrafast optical spectroscopy", J. Low Temp. Phys. 131, 767 (2003).
4. K.H. Wu, C.W. Luo, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Femtosecond Spectroscopy Studies of Ultrafast Dynamics in Pr_xY_{1-x}Ba₂Cu₃O₇ and YBa₂Cu₃O_{7- δ} Thin Films at Different Temperatures", Chin. J. Phys. 38, 279 (2000).
5. K.H. Wu, C.W. Luo, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Ultrafast dynamics in Pr-doped and oxygen-deficient YBCO films by femtosecond spectroscopy", Physica B 284-288, 2099 (2000).
6. K. H. Wu, M. C. Hsieh, S. P. Chen, S. C. Chao, J. Y. Juang, T. M. Uen, Y. S. Gou, T. Y. Tseng, C. M. Fu, J. M. Chen, and R. G. Liu, "Preparation and electronic properties of YBa₂Cu₃O_x films with controlled oxygen stoichiometries", Jpn. J. Appl. Phys. 37, 4346 (1998).
7. P.I. Lin, K.H. Wu, J.Y. Juang, J.-Y. Lin, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Free-space electro-optic sampling of terahertz radiation from optically excited superconducting YBa₂Cu₃O₇ thin films", IEEE Trans. Appl. Supercond. 13, 20(2003).
8. P.I. Lin, C.W. Luo, H.S. Liu, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Bipolar photogenerated terahertz radiation in biased photoconductive switches", Physica B 329-333, 1651 (2003).
9. P.I. Lin, S.F. Chen, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou,

- “Characteristics of photogenerated bipolar terahertz radiation in biased photoconductive switches”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L1158 (2002).
10. S. J. Liu, J.M. Chen, J.Y. Juang, K.H. Wu, T.M. Uen, Y.S. Gou, and J.Y. Lin, “Soft x-ray absorption spectroscopy studies of (110) YBCO films”, *J. Appl. Phys.* 93, 2834 (2003).
 11. S. F. Chen, P.I. Lin, J.Y. Juang, T.M. Uen, K.H. Wu, Y.S. Gou, and J.Y. Lin, “Metallic percolation in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 82, 1242 (2003).
 12. S.J. Liu, J.Y. Juang, K.H. Wu, T.M. Uen, Y.S. Gou, and J.Y. Lin, “Transport properties of CrO_2 (110) films grown on TiO_2 buffered Si substrates by chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4202 (2002).
 13. P.I. Lin, C.W. Liu, C.C. Hsieh, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.Y. Lin, Y.S. Gou, “Characteristics of YBCO thin films deposited on substrates buffered by various TiO_2 layers”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L377 (2001).
 14. C.C. Hsieh, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.-Y. Lin, and Y.S. Gou, “Monophasic TiO_2 films deposited on SrTiO_3 (100) by pulsed laser ablation”, *J. Appl. Phys.* 92, 2518 (2002).
 15. K.H. Wu, P.I. Lin, C.C. Hsieh, S.J. Liu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.Y. Lin, and Y.S. Gou, “Superconducting YBCO films grown on TiO_2 buffer layers derived from various processes”, *Physica C* 363, 119 (2001).
 16. C. W. Luo, M. H. Chen, S. J. Liu, K. H. Wu, J. Y. Juang, T. M. Uen, J.-Y. Lin, J.-M. Chen, and Y. S. Gou, “Anisotropic electronic structure of in-plane aligned a-axis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films”, *J. Appl. Phys.* 94, 3648 (2003).
 17. C. W. Luo, M. H. Chen, C. C. Chiu, K. H. Wu, J. Y. Juang, T. M. Uen, J.-Y. Lin, and Y. S. Gou, “Anisotropic characteristics of in-plane aligned a-axis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films”, *J. Low Temp. Phys.*, 131, 545 (2003).
 18. C. W. Luo, S. J. Liu, M. H. Chen, K. H. Wu, J.-Y. Lin, J.-M. Chen, J. Y. Juang, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “Polarization-dependent x-ray absorption spectroscopy of in-plane aligned (100) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films”, *Physica C* 388-389, 435 (2003).

19. T. Y. Cheng, P.I. Lin, S. F. Chen, S. J. Liu, J.Y. Juang, J.-Y. Lin, K.H. Wu, T. M. Uen, Y. S. Gou, R. L. Wang, and H. C. Li, "Superconducting $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Thin Films Grown on Bare (1102) Sapphire by Pulsed Laser Deposition", *Journal of Low Temperature Physics* **131**, 557 (2003).
20. J. Y. Lee, J. Y. Juang, K. H. Wu, T. M. Uen, Y. S. Gou, "Annealing characteristics of pulsed laser deposited homoepitaxial SrTiO_3 thin films", *Surface Science* **488**, 277-285, (2001)
21. Shiu-Hen Liu, Shyh-Feng Chen, Jenh-Yih Juang, Jiunn-Yuan Lin, Kuang-Hsiung Wu, Tsing-Ming Uen, and Yi-Shun Gou, "Growth and Transport Properties of (110)-Oriented $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ Thin Films on TiO_2 -Buffered Si (100) Substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L287-L290, (2003).
22. S. F. Chen, W. J. Chang, S. J. Liu, J. Y. Juang, J. -Y. Lin, K. H. Wu, T. M. Uen, Y. S. Gou, "Magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film biepitaxial step junctions", *Physica B*, **336**, 267-274, (2003).
23. Hui-Kai Zeng, Anting Hsiao, Wei-Hsiu Hsu, Shao-Wei Wu, Jiung-Yuan Lin, Kaung-Hsiung Wu, Jenh-Yih Juang, Tseng-Ming Uen, Yi-Shun Gou, and Jen-Tsai Kuo, "Miniaturized 3 Ghz Cross-Coupled Planar Microwave Filters" accepted by IEEE.